

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Ponthibák azonosítása félvezető szerkezetekben hiperfinom tenzor számításával

Szász Krisztián

okleveles fizikus

Témavezető:

Dr. Gali Ádám

tudományos tanácsadó, MTA doktora

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

Fizika Doktori Iskola

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika Program

Doktori Iskola vezetője: Dr. Palla László

Doktori Program vezetője: Dr. Lendvai János



MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Budapest

2015

Tartalomjegyzék

Gyakori rövidítések	5
Bevezetés	7
1. Irodalmi áttekintés	11
1.1. A hiperfinom kölcsönhatás	11
1.2. A gyémánt és a nitrogén–vakancia-centrum	20
1.3. A szilícium	26
1.4. A szilícium-karbid	27
2. Számítási módszerek	31
2.1. A sűrűségfüggvény-elmélet	31
2.2. A szupercella-módszer	38
2.3. A síkhullám bázis és a k-pontok választása	39
2.4. A projektorral kiegészített hullám módszer	41
2.5. A betöltési szintek	45
2.6. Az alkalmazott programok	46
3. Eredmények	47
3.1. A hiperfinom tenzor számítása	47
3.1.1. A törzselektronok korrekciója	48
3.1.2. Félvezetőbeli ponthibák hiperfinom tenzora	48
3.1.3. Összefoglalás	60
3.2. A nióbbiummal szennyezett SiC	61
3.2.1. Előzmények	61
3.2.2. A hiperfinom szerkezet	62
3.2.3. Összefoglalás	66
3.3. Szénvakancia 4H-SiC-ban	67

3.3.1. Előzmények	67
3.3.2. A hiperfinom szerkezet és az EPR-mérés	69
3.3.3. A V_C negatív- U tulajdonsága	77
3.3.4. Összefoglalás	79
3.4. Nitrogén donor 3C-, 4H- és 6H-SiC-ban	80
3.4.1. Előzmények	80
3.4.2. A hiperfinom tenzor számítása	81
3.4.3. Összefoglalás	90
3.5. A szénantihely-szénvakancia hibapár 4H-SiC-ban	91
3.5.1. Előzmények	91
3.5.2. A hiba geometriája és hiperfinom szerkezete	92
3.5.3. Betöltési szint és gerjesztett állapot	95
3.5.4. Összefoglalás	97
4. Az értekezés tézispontjai	99
Összefoglalás-Summary	103
Köszönetnyilvánítás	107
Irodalomjegyzék	109

Gyakori rövidítések

CBM Conduction Band Minimum, vezetési sáv alja

DLTS Deep Level Transient Spectroscopy, mélynívó tranziens spektroszkópiája

ENDOR Electron Nuclear Double Resonance, elektron-mag kettős rezonancia

EPR Electron Paramagnetic Resonance, elektron paramágneses rezonancia

HSE/HSE06 Heyd–Scuseria–Ernzerhof-féle funkcionál

LAC Level Anticrossing, nemkeresztező szintek

NV Nitrogen Vacancy, nitrogén–vakancia

ODMR Optically Detected Magnetic Resonance, optikailag detektált mágneses rezonancia

PAW Projector Augmented Wave, projektorral kiegészített hullám

PBE Perdew–Burke–Ernzerhof-féle funkcionál

SiC Silicon Carbide, szilícium-karbid

VASP Vienna Ab Initio Simulation Package, első elveken alapuló programcsomag

VBM Valence Band Maximum, vegyértéksáv teteje

Bevezetés

Csak néhány felhőcske árnyékolja be a fizika tiszta kék egét, jellemezte Lord Kelvin 1900-ban egy áprilisi előadásában a klasszikus fizikát¹. Nem is sejtette, hogy azokat a felhőket egy új fizika fogja elkergetni, a kvantummechanika. És nem csak elkergette, hanem rengeteg új jelenséget is segített felfedezni, megismerni, amelyek nélkül a napjainkban használatos elektronikus eszközök, sőt kutatási módszerek nem léteznének. A felfedezés még korántsem állt meg, újabb és újabb tanulmányok jelennek meg, amelyek segítségével a régi eszközeinket jobbakra cserélhetjük, vagy éppen eddig nem látottakat készíthetünk.

Elektronikus berendezéseink egyik legfontosabb alkotóeleme a félvezető anyag. A félvezetők egyik csoportjába a saját félvezetők tartoznak, melyek keskeny tiltott sávval rendelkeznek (~ 1 eV). Ezért termikusan töltéshordozókat lehet gerjesztetni, azaz elektronokat a vezetési sávba illetve lyukakat a vegyértéksávba. A félvezetők másik, technológiailag érdekesebb csoportját a szennyezett félvezetők alkotják, melyekben a tiltott sávban donor (n típusú félvezető) illetve akceptor nívók (p típusú félvezető) jelennek meg. Ezen nívók jelenléte miatt a vezetőképesség lényegesen megnövelhető. A szilícium saját félvezető (tiltott sáv: 1,17 eV), de adalékolással jobb alkalmazási lehetőséget nyújt. Ebből az anyagból ugyan könnyen és olcsón lehet kiváló eszközöket gyártani, viszont extrém körülmények között, pl. magas hőmérsékleten, radioaktív sugárzásban vagy nagy teljesítményű illetve nagy frekvencián működő készülékek gyártásához a szilícium nem megfelelő nemcsak mert keskeny a tiltott sávja, hanem mert alacsony az olvadáspontja, a hővezetőképessége és a letörési feszültsége [1, 2]. Azonban léteznek olyan (szennyezett) félvezetők, melyek tiltott sávja sokkal nagyobb, mint a szilíciumé (ezek a széles tiltott sávú félvezetők), illetve az említett paramétereik magasabbak, ezért alkalmasak a nagy hőmérsékletű, nagy teljesítményű elektronikában vagy az optoelektronikában [1, 2]. Ilyen anyagok pl. a szilícium-karbid (tiltott sáv: 2,36-3,33 eV), a gyémánt (5,47 eV) vagy a gallium-nitrid (3,44 eV). Ezek közül a legalkalmasabb a gyémánt lenne, viszont ennek előállítása nem

¹Az eredeti megfogalmazás szerint: There is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement. A fenti fordítás Nagy Károlytól származik.

egyszerű feladat, sőt nem is olcsó. Ezzel szemben a szilícium-karbid gazdaságos gyártása lehetséges, emiatt ez a legígéretesebb a nagy teljesítményű vagy magas hőmérsékletű félvezető eszközök létrehozásában [3,4]. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy nem minden esetben alkalmas a gyémánt helyett. A gallium-nitrid [5] előállítása már költségesebb (MBE – molecular beam epitaxy, molekulásugaras epitaxia – módszerrel [6]), de a nagyfrekvenciás elektronikában ez az anyag jobb a szilícium-karbiddal szemben, mivel benne az elektronok nagyobb mozgékonyassággal és elektromos térbeli telítési sebességgel rendelkeznek.

Mint minden anyagban, a félvezetőkben is találunk ponthibákat. Ezek lehetnek pl. vakanciák, intersticiális atomok, szennyező atomok. Ezen ponthibák kutatása, mikroszkopikus viselkedésének ismerete azért fontos, mert jelenlétük megváltoztathatják a félvezető elektromos, mágneses vagy optikai tulajdonságát. Negatív hatásuk abban nyilvánul meg, hogy ezek a hibák csapdát jelenthetnek a többségi töltéshordozók számára, ezáltal gátolhatják az eszközt a helyes működésében [5,7–13]. Viszont a hibáknak több pozitív hatása is van. Legismertebb példa, hogy adott hőmérsékleten a szennyezett félvezetőkben nagyobb a töltéshordozó-koncentráció, mint a tisztákban (lásd: dióda, tranzisztor). Másik pozitívum, hogy a manapság intenzíven kutatott kvantuminformatika, kvantumoptika és spintronika területén fontos szerep jut a hibával rendelkező félvezetőknek. Ugyanis ezek a hibák gyakran véges spinű alapállapottal rendelkeznek, melyek spinállapota koherens módon kontrollálható fénnyel akár szobahőmérsékleten is, emiatt kiváló jelöltek az ún. kvantumbit (qubit) megvalósításában [14–29]. Ezen túlmenően, nem csak a hibaállapot spinje manipulálható, hanem egyes esetekben a manipuláció által a hiba környezetében elhelyezkedő atommagok magspinje is szabályozható, ezért az az ún. kvantum memória létrehozásában fontos [30–41]. Az elektronspin általi magspin szabályozás lényeges előrelépést jelent a távoli érzékelés (remote sensing) kifejlesztésében, ahol úgy szerzünk információt egy távol levő objektumról, hogy nem lépünk közvetlen kontaktusba vele. Ezzel a módszerrel egyetlen, spinnel rendelkező atommag kicsiny mágneses tere is érzékelhető [42–45]. Viszont előfordulhat, hogy a kvantumbit vagy az atommag spinállapotának élettartama (coherence time) lecsökken egy másik, elektronspinnel rendelkező szennyeződés hatására. Az ilyen nem kívánt hatás (információvesztés) elkerülése céljából is szükséges a ponthibák tanulmányozása. Ezek mellett fontos megemlíteni, hogy egyes ponthibák az újgenerációs fényforrások, azaz az egyfotonos források (single photon source) megvalósításában is lényeges szerephez jutnak, melyek a kvantumkommunikáció kifejlesztésében elengedhetetlenek [46–48]. A vázolt tények mutatják, hogy a félvezetőbeli ponthibák vizsgálata napjaink egyik legfelkapottabb témája, nap mint nap jelennek meg róluk tanulmányok rangos folyóiratokban, ugyanis fizikai tulajdonságaik megértése és kiaknázása egyáltalán

nem lezárt, sőt messze nem teljes.

A fenti motivációk alapján félvezetőbeli ponthibákat vizsgáltam sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló *ab initio* számolással. Disszertációmban szilícium-karbidban, szilíciumban és gyémántban (IV-es főcsoportbeli kristályokban) levő paramágneses ponthibáktól származó hiperfinom tenzort számolom ki atomi szintű számítógépes szimulációval a hiba alapállapotában. Ahhoz, hogy a hiperfinom tenzort meg tudjam határozni, ismerni kell a mag helyén és a mag körül a spinsűrűséget. Ennek kiszámolásához a Kohn–Sham-féle sűrűségfunkcionál-elméletet hívom segítségül, azon belül a síkhullám bázisú, teljes elektron módszert használó VASP kódot alkalmazom. A hiperfinom tenzort ugyanezzel a kóddal tudom számolni. A hibára jellemző spinsűrűség-eloszlás ismeretét felhasználhatjuk arra, hogy leírjuk a hiba szerkezetét, valamint megértsük a hibával rendelkező rendszer fizikai tulajdonságait. A spinsűrűség kísérletileg az EPR-² vagy az ENDOR-módszerekkel térképezhető fel a hiba elektron spinje és a magspin közötti kölcsönhatás által. Ez a kölcsönhatás ebben a mérésekben a vonalak hiperfinom felhasadását eredményezi, melyek elemzése a spinsűrűség eloszlását tárja elénk. A hiperfinom tenzort illetően, az alapállapotú számolási eredményeket az említett mérésekben meghatározottakkal összevetve kiváló lehetőség nyílik adott rendszerekben található ponthibák azonosítására. Ugyanis – nem csak az említett mérésekben, hanem más, nem hiperfinom kölcsönhatáson alapuló kísérletekben (pl. DLTS, fotolumineszcencia) – a mért jelek ujjlenyomatok a spektrumban. Ezeket nevezik centrumoknak, amelyeket szimbólumokkal jelölnek. A jelölés lehet tudatos, mert már ismerik a centrum összetételét (pl. NV-centrum). Azonban sokszor nem ez a helyzet, és találomra kiválasztott jelölést alkalmaznak (pl. A-centrum, Z_1/Z_2 -centrum). Ez olykor zavaró lehet, mert előfordul, hogy ugyanazt az elnevezést adják két, más mérésben kapott jelre, holott azoknak – mint később kiderül – eltérő az eredete.

Az azonosítás mellett célom, hogy az alkalmazott kóddal minél pontosabban meg tudjam határozni a félvezető anyagbeli ponthibák hiperfinom szerkezetét. Ezáltal lehetséges megjósolni kísérletileg még nem vizsgált rendszerek hiperfinom struktúráját, vagy egy adott rendszerre a kísérletileg ellentmondó eredményeket tisztázni. Akár az alapállapotbeli, akár a gerjesztett állapotbeli hiperfinom tenzor számításával olyan ponthibával rendelkező rendszert lehet vizsgálni, amelyben az atomok spin polarizációja manipulálható a hibaállapotok gerjesztésével. A hiperfinom szerkezet tanulmányozása azért is fontos, mert a manipuláció mechanizmusában vagy az előző bekezdésben leírt információvesztésben a hiperfinom kölcsönhatás alapvető szerepet játszik. Ezért a hiperfinom szerkezet ismerete segít megérteni ezeket a folyamatokat, valamint segít abban, hogy újabb jelölteket

²Az irodalomban elektronspin rezonanciának (ESR, electron spin resonance) is hívják ezt a módszert.

találjunk a kvantuminformatikai eszközök megvalósításában.

A dolgozatot a következőképpen tagolom. Az első fejezetben irodalmi áttekintésként a hiperfinom kölcsönhatást és az általam vizsgált rendszereket mutatom be. A második fejezetben az alkalmazott számítási módszert ismertetem, azaz elsőként összefoglalást adok a sűrűségfunkcionál-elméletről, majd következik a supercella-módszer, a síkhullám bázis, a k-pontok választása, az ún. projektorral kiegészített hullám módszer, végül a betöltési szintről és az alkalmazott programokról számolok be. A harmadik fejezetben ismertetem eredményeimet, a negyedikben összegzem azokat tézisszerűen. Zárásként az összefoglalás következik magyarul és angolul.

1. fejezet

Irodalmi áttekintés

A kutatásom során gyémántban, szilíciumban és szilícium-karbidban levő pont hibákhoz kötődő hiperfinom kölcsönhatást vizsgáltam. Ebben a fejezetben először [49, 50] alapján a hiperfinom kölcsönhatást, majd a vizsgált rendszereket mutatom be. Gyémánt esetén a nitrogén–vakancia-centrum az irodalomban kiemelkedően fontos hiba, ezért azt is bemutatam ebben a fejezetben.

1.1. A hiperfinom kölcsönhatás

A színképvonalak finomszerkezete onnan ered, hogy az elektronok saját spinmomentuma és pályamomentuma kölcsönhat. Szemléletesen, a mozgó elektron mozgása folytán mágneses teret érez az atommagoktól, ami kölcsönhat a spinmomentumával. Ezt a kölcsönhatást nevezzük spin-pálya csatolásnak. Ebből az egyszerű képből vagy a Dirac-egyenletből levezethető, hogy a csatolást megadó Hamilton-operátor:

$$\mathcal{H}_f = \lambda \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}},$$

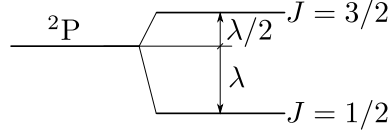
ahol $\hat{\mathbf{L}}$ az elektronok pályamomentum, $\hat{\mathbf{S}}$ az elektronok spinmomentum operátora és λ fizikai állandóktól (finomszerkezeti állandó), rendszámától függő együttható.¹ Ez a Hamilton-operátor az eredő impulzusmomentum ($\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$) segítségével átírható:

$$\hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (1.1)$$

ahol $J(J+1)$, $L(L+1)$ és $S(S+1)$ rendre J^2 , L^2 és S^2 sajátértékei a $\hbar = 1$ egységrendszerben. Adott L és S esetén J értéke $J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$ közötti

¹Ebben az esetben a spin-pálya kölcsönhatást az elektronok külön-külön vett eredő spin- és pályamomentuma határozza meg. Ha egy elektronra vett spin-pálya kölcsönhatás már erős, akkor az eredő kölcsönhatást már a jj -csatolás határozza meg.

érték lehet, azaz ez a kölcsönhatás a nívókat J szerint felhasítja. Erre példát az 1.1. ábrán láthatunk. A külső mágneses tér ezeket a J szinteket $m_J = -J, -J + 1, \dots, J$ szerint



1.1. ábra. A spin-pálya kölcsönhatás eredménye. A 2P szint ($L = 1, S = 1/2$) J -nek megfelelően felhasad. Az energiaeltolódást az (1.1) egyenlet határozza meg.

felhasítja, melyek közötti átmeneteket gerjesztve a $\Delta m_J = 0, \pm 1$ és $\Delta J = \pm 1$ kiválasztási szabályoknak megfelelően a finomszerkezetet ismerhetjük meg. Adott J -re a felhasadt m_J szintek távolsága a degenerált J szinttől:

$$E_Z(B) = \mu_B g_J B m_J,$$

ahol μ_B a Bohr-mageton, $g_J = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ a Landé-faktor. Ez az anomális Zeeman-effektus. Erős mágneses térben ($B \sim 1$ T) a spin-pálya csatolás elhanyagolható, ekkor az $m_L + 2m_S$ szerint hasadnak fel az energiaszintek. Ezt Paschen–Back-effektusnak nevezik. Az gyenge mágneses térben $S = 0$ esetén tapasztalható, m_L szerinti felhasadást hívják normális Zeeman-effektusnak.

Ha az elektronok olyan atommagok körül keringenek, amelyeknek spinje is van, akkor ezek kölcsönhatását figyelembe véve a finomszerkezetnél gazdagabb információt nyerünk, azaz a hiperfinom szerkezetet ismerhetjük meg. A hiperfinom szerkezet tipikusan három nagyságrenddel kisebb felhasadást jelent, a finomszerkezethez képest. Szemléletesen, az elektronok által keltett belső mágneses tér kölcsönhat a magspinnel. A belső mágneses tér egyrészt az elektronok pályamomentumából, másrészt a spinmomentumából ered. A spinmomentumtól származó rész két tagra bontható. Az egyik abból származik, hogy a mag terében mozgó elektronok dipólus teret keltenek (p-, d-elektronok), a másik pedig, hogy az s-elektronok véges valószínűséggel megtalálhatóak a mag helyén (Fermi-féle érintkezési vagy kontakt kölcsönhatás). A hiperfinom kölcsönhatás Hamilton-operátora:

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = \hat{\mathbf{I}} \mathbf{A} \hat{\mathbf{J}},$$

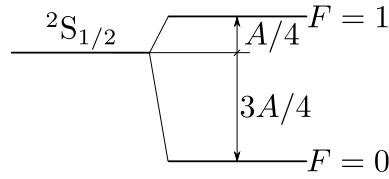
ahol $\hat{\mathbf{I}}$ a magspin operátora, $\hat{\mathbf{J}}$ az elektron eredő impulzusmomentum operátora, \mathbf{A} pedig a hiperfinom tenzor. Abban az esetben, ha az $\ell \neq 0$ elektronok dipólus terét elhanyagoljuk (vagy éppen nincs, esetleg szimmetria miatt kioltják egymást), akkor a hiperfinom kölcsönhatást jellemző mennyiség tenzor helyett skalár lesz:

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = A \hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{J}},$$

Ez a kölcsönhatás a spin-pálya kölcsönhatáshoz hasonlóan az $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{J}}$ teljes impulzusmomentummal adható meg, valamint

$$\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{J}} = \frac{1}{2}(F^2 - I^2 - J^2) = \frac{1}{2}[F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)], \quad (1.2)$$

azaz ebben az esetben az adott J -hez tartozó szint I -től függően, F szerint felhasad. F lehetséges értékei: $F = |J-I|, |J-I|+1, \dots, J+I$. Erre a jól ismert példa az alapállapotú hidrogénatom 21 cm hullámhosszúságú rádiósugárzása, ami két, hiperfinom kölcsönhatás miatt felhasadt szintje közötti átmenetből ered (1.2. ábra). Gyengébb külső mágneses tér



1.2. ábra. A proton és az elektron hiperfinom kölcsönhatása okozta felhasadás alapállapotú hidrogénatom esetén. Az energiaeeltolódást a az (1.2) egyenlet határozza meg.

($\mu_B g_J B \ll A$, ami $\sim 10^{-4}$ T térnek felel meg $A/h = 1000$ MHz-es nagy hiperfinom főérték esetén²) ezeket az F szinteket fogja $m_F = -F, -F+1, \dots, F$ szerint felhasítani, melyek közötti átmenetek gerjesztésével a $\Delta m_F = 0, \pm 1$ és $\Delta F = \pm 1$ kiválasztási szabályoknak megfelelően a hiperfinom szerkezet feltérképezhető. Adott F -re a degenerált esethez képest a szintek elhelyezkedését az

$$E_Z(B) = \mu_B g_F B m_F$$

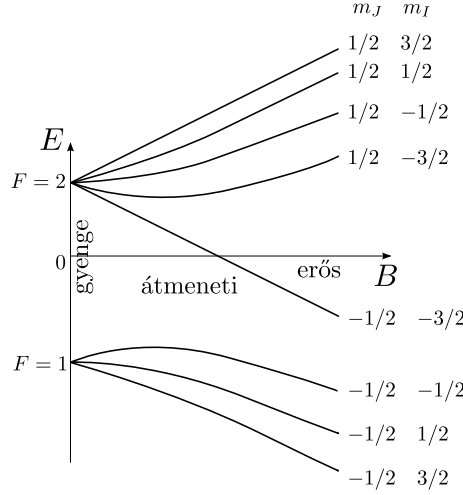
adja meg, ahol $g_F \approx g_J \frac{F(F+1)+J(J+1)-I(I+1)}{2F(F+1)}$.

Erősebb mágneses térben ($\mu_B g_J B \gg A$, $B \sim 0,1$ T $A/h = 1000$ MHz mellett) a $\hat{\mathbf{J}}$ és $\hat{\mathbf{I}}$ szétcsatolódik, a mágneses tér külön felbontja a szinteket $m_J = -J, -J+1, \dots, J$ és $m_I = -I, -I+1, \dots, I$ szerint, az átmenetek ezen felhasadt szintek között jönnek létre a $\Delta m_J = \pm 1$ és a $\Delta m_I = 0$ szabályok szerint. Adott J -re és I -re egy kiválasztott m_J szinthez képest a felhasadt szintek elhelyezkedését az

$$E_Z(B) = \mu_B g_J B m_J - \mu_N g_I B m_I + A m_I m_J$$

²Az A mennyiségnek a definíció alapján joule a mértékegysége. A gyakorlatban azonban ehelyett a már említett MHz-et szokás megadni, valamint használatos még a mT (vagy gauss) $[A/(g\mu_B)]$, illetve a cm^{-1} $[A/(hc)]$ is.

összefüggés határozza meg, ahol μ_N a magmagneton, g_I az atommag g-faktora. Az említett két mágneses térérték közötti tartományban a Zeeman-almívok energiáit a Breit-Rabi-egyenlet adja meg [49]. Ezeket az eseteket illusztrálja az 1.3. ábra.



1.3. ábra. Az energianívok felhasadása hiperfinom kölcsönhatás esetén különböző erősségű mágneses térben, ha $I = 3/2$ és $J = 1/2$. Gyenge térben m_F , erős térben m_I és m_J szerint történik a felhasadás. A kettő közötti esetet a Breit-Rabi-egyenlettel adhatjuk meg [49].

Ha az elektronok dipólus-kölcsönhatása a maggal nem elhanyagolható, mint például a ponthibákkal rendelkező IV-es főcsoportbeli félvezetők esetén, a hiperfinom kölcsönhatást jellemző mennyiség tenzor lesz. Ugyanakkor az elektron pályamomentumától származó járulék akkor lehet jelentős, ha a rendszer átmeneti fém tartalmaz (d-elektronok). Ha a kölcsönhatásból ezt a tagot, vagyis a spin-pálya kölcsönhatást elhanyagoljuk, akkor a tenzor csak a dipólus-dipólus kölcsönhatást és a Fermi-féle kontakt tagot tartalmazza. Tehát ebben az esetben a hiperfinom kölcsönhatás a hiba elektronspinje és a magspin közötti kölcsönhatásból ered. Így a kölcsönhatás Hamilton-operátora:

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = \hat{\mathbf{I}} \mathbf{A} \hat{\mathbf{S}}.$$

A hiperfinom tenzort két tag összegére bonthatjuk. A Fermi-féle kontakt kölcsönhatást leíró izotrop tagra:

$$A_{ij}^{\text{izo}}(\mathbf{R}_I) = \frac{2}{3} \frac{\mu_0 g_e \mu_B g_I \mu_N}{S} \delta_{ij} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \varrho_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

valamint a mag és az elektron közötti dipólus-dipólus kölcsönhatást megadó anizotrop

tagra:

$$A_{ij}^{\text{anizo}}(\mathbf{R}_I) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e \mu_B g_I \mu_N}{S} \int \varrho_s(\mathbf{r}) \frac{3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_i (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_j - \delta_{ij} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^5} d\mathbf{r}. \quad (1.4)$$

Ezekben a kifejezésekben μ_0 a vákuum permeabilitása, g_e az elektron g-faktora, ϱ_s az elektronspin-sűrűség, \mathbf{R}_I az I magspinű atommag, \mathbf{r} az elektron helyvektora, S pedig a hiba eredő spinje (az S_z komponens várható értéke). Ha $S = 0$, azaz, ha a hibának nincs eredő spinje, akkor hiperfinom kölcsönhatás sincs. Ha $S \neq 0$, akkor a hibát paramágneses hibának nevezzük. Táblázatok (pl. [51]) az atommagok g-faktora helyett a giromágneses hányadosukat tüntetik fel, ami a mágneses momentum és az impulzusmomentum között teremt kapcsolatot. A giromágneses hányados:

$$\gamma_I = \frac{g_I \mu_N}{\hbar}.$$

Az (1.3) és az (1.4) tenzorok szimmetrikusak, tehát sajátértékei valósak, valamint diagonalizálhatók, azaz felírhatók az alábbi mátrix alakokban:

$$\mathbf{A}^{\text{izo}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A}^{\text{anizo}} = \begin{pmatrix} -b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{pmatrix}.$$

Alacsony szimmetriájú (pl. C_{1h}) hiba esetében az anizotrop tagban megjelenő b érték két különböző, b_1 és b_2 értékre esik szét:

$$\mathbf{A}^{\text{anizo}} = \begin{pmatrix} -b_1 & 0 & 0 \\ 0 & -b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_1 + b_2 \end{pmatrix}.$$

A diagonalizált hiperfinom tenzor mátrixa tehát az alábbi formát ölti:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a - b & 0 & 0 \\ 0 & a - b & 0 \\ 0 & 0 & a + 2b \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

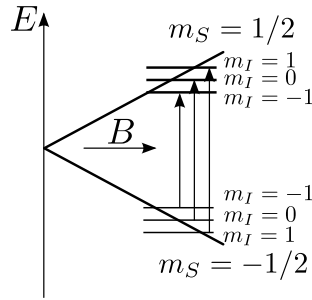
Az $A_{\parallel} = a + 2b$ és az $A_{\perp} = a - b$, alacsonyabb szimmetria esetén $A_{\parallel} = a + b_1 + b_2$ illetve $A_{\perp} = a - \frac{b_1 + b_2}{2}$ értékeket nevezzük a hiperfinom tenzor főértékeinek³. Számításaim során ezeket a főértékeket határoztam meg a vizsgálandó rendszer atomjaira. Ezeket az értékeket EPR- vagy ENDOR-mérésekkel meg lehet határozni.

³Nem mindig képezik b_1 és b_2 átlagát, hanem esetenként két A_{\perp} értéket adnak meg.

EPR-mérésekkel párosítatlan elektronnal rendelkező mintákat lehet vizsgálni (pl. szerves gyökök, átmeneti fémek komplexei, félvezetőbeli szennyeződések, hibák) Az előzőekben leírtaknak megfelelően a mérés során statikus mágneses térrel az energiaszinteket felhasítják, és ezen szintek között megfelelő frekvenciájú, váltakozó elektromágneses térrel átmenetet hoznak létre. A kísérletek tipikusan 0,1 T nagyságrendű, statikus mágneses térben történnek. Egyik kiválasztott m_S szinthez képest az m_I szerint felhasadt szintek helye:

$$E_Z(B) = \mu_B g_e B m_S - \mu_N g_I B m_I + A m_I m_S.$$

Ezt a felhasadást láthatjuk az 1.4. ábrán $S = 1/2$ és $I = 1$ esetén. A felhasadt szintek



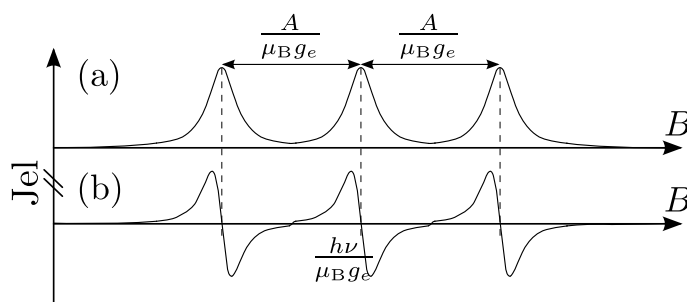
1.4. ábra. hiperfinom felhasadás külső mágneses térben $S = 1/2$ és $I = 1$ esetén. A függőleges nyilak a megengedett átmeneteket jelentik.

közötti átmenetek kiválasztási szabályai: $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$, a lehetséges átmenetek száma $2S(2I + 1)$. Ezek az átmenetek $\nu \sim 10$ GHz frekvenciájú (mikrohullámú) elektromágneses térrel gerjeszthetők:

$$h\nu = \Delta E_Z(B) = (\mu_B g_e B + A m_I) \Delta m_S.$$

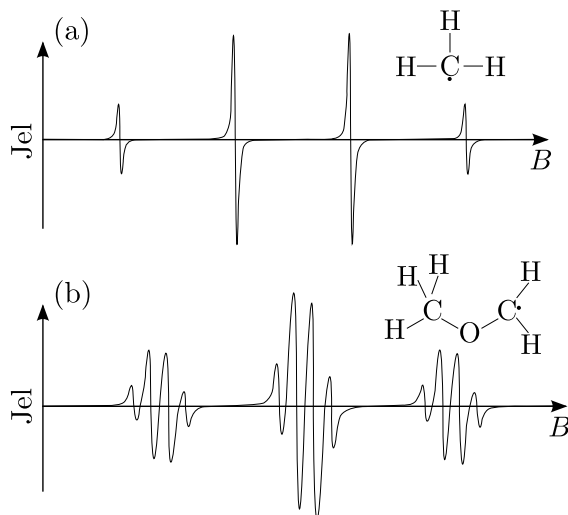
A gyakorlatban az EPR-spektrum felvételekor a mikrohullámú elektromágneses teret beállítják és a statikus mágneses teret változtatják. Ekkor $S = 1/2$ és $I = 1$ esetén az 1.5.(a) ábrán látható abszorpciós görbét kapjuk. Viszont ez a jel nagyon kicsi, azt a zaj elnyomja, így módon nehéz a spektrum felvétele. Ehelyett az abszorpciós görbe első deriváltját (1.5.(b) ábra) veszik fel ún. lock-in technikával, mellyel a jel/zaj arány jelentősen javítható. Ha nem lenne hiperfinom kölcsönhatás, akkor egy csúcsot látnánk a $B = h\nu/(\mu_B g_e)$ térértéknél. A hiperfinom kölcsönhatás miatt azonban ettől a főéltől $A/(\mu_B g_e)$ távolságra jobbra és balra is kapunk egy-egy azonos magasságú csúcsot.

Abban a sokkal valóságosabb esetben, ha az elektronspin nem egy atommaggal, hanem többel hat kölcsön, az A csatolási állandó különböző lehet az egyes magokra. A



1.5. ábra. A statikus mágneses tér változtatására létrejövő hiperfinom felhasadás szemléltetése egy atomra $S = 1/2$ és $I = 1$ esetén. Az (a) esetben az abszorpciós görbét, a (b) esetben ennek az első deriváltját látjuk.

legközelebbi atommag felhasítja a spektrumot, majd az azt követő ezeket tovább bontja, és így tovább. Végeredményben az EPR-mérésben összetett felhasadást látunk, melyek intenzitása eltérő. Ha egyes atommagok ekvivalens helyet foglalnak el (a rendszer szimmetriacsoportjának megfelelő transzformációkkal egymásba vihetők), akkor azokra az A ugyanakkora. Ezen ekvivalens atommagok által létrehozott felhasadások száma $(2I_1N_1 + 1)(2I_2N_2 + 1) \dots$, ahol I_1 az első atommag spinje, amelyből N_1 darab van ekvivalens pozícióban, I_2 a második atommag spinje, amelyből N_2 darab van ekvivalens pozícióban, stb. Nézzünk erre két, egyszerű példát. Az első esetben tekintsük a metil-

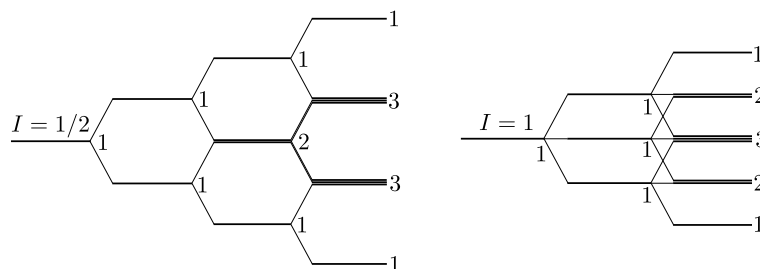


1.6. ábra. A metil- (a) és a metoxi-metil-gyök (b) hidrogéntől származó szimulált EPR-spektruma és geometriája. A pont a párosítatlan elektront jelöli.

gyököt (CH_3). A három $I = 1/2$ spinű ^1H atom ekvivalens, így a felhasadások száma

$2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 3 + 1 = 4$, ahogyan az 1.6.(a) ábrán látszik. Másodszor vegyük a metoxi-metil-gyököt ($\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)$). Ebben a gyökben a nemkötő elektronhoz közelebbi két ^1H atom egymással ekvivalens, melyek $2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 + 1 = 3$ darab felhasadást okoznak, a másik szénatom három ekvivalens hidrogénnel van kötésben, tehát ezek az előbbi három csúcsot további $2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 3 + 1 = 4$ csúcsra hasítják fel. Összesen tehát $3 \cdot 4 = 12$ csúcs lesz az EPR-spektrumában (1.6.(b) ábra).

A csúcsok egymáshoz képesti intenzitásait a felhasadási diagram felrajzolásával meghatározhatjuk. Az 1.7. ábra azt a két esetet mutatja, amikor az ekvivalens helyeken $I = 1/2$ (pl. ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) illetve $I = 1$ (pl. ^{14}N) spinű atommagok találhatók. $I = 1/2$ esetén a csúcsok intenzitásarányai a binomiális együtthatók arányaival, azaz a Pascal-háromszög számainak arányával egyeznek meg. A Pascal-háromszög sorai az ekvivalens atommagok számával azonosak. Ha a spektrumot felhasító atomok különböznek (pl. az első feles, a második egész spinű), az egyes felhasadási diagramok keveréke jelenik meg. Ezek alapján metil-gyök esetén az intenzitás-arányok: 1:3:3:1, metoxi-metil-gyök esetén pedig az első felhasadás 1:2:1 intenzitás-arányú, a második felhasadás ezt a három csúcsot osztja fel négy, 1:3:3:1 intenzitás-arányú csúcsokra külön-külön, azaz összességében: 1:3:3:1:2:6:6:2:1:3:3:1 az arány.



1.7. ábra. EPR-spektrum relatív intenzitása $I = 1/2$ és $I = 1$ magspin esetén.

Az $I = 1/2$ eset egy, két illetve három, az $I = 1$ eset pedig egy és kettő ekvivalens atommagra mutatja az intenzitásokat [50].

A természetben megtalálható elemek izotópjai közül nem mindegyiknek van magspinje. Ez befolyásolja az EPR-spektrum felhasadását és a vonalak intenzitását. Például a szilícium izotópok közül a ^{29}Si az egyetlen, ami nem nulla magspinnel rendelkezik. Viszont az előfordulási gyakorisága csak 4,68%. Tekintsünk egy rendszert, amiben az EPR-spektrum szilíciumoktól ered, az elektronspin értéke legyen $1/2$. Ha csak olyan Si atom van jelen, amelyek magspinje zérus, akkor az EPR-spektrumban egyetlen jel, a főél fog látszani. Viszont, ha a ^{29}Si izotóp is előfordul, akkor a főél körül újabb vonalak jelennek meg. Ha a rendszer egy Si atomot tartalmaz, ami a hiperfinom kölcsönhatás szempontjából érdekes

(azon van lényeges spinsűrűség), akkor ez a Si atom 4,68% valószínűséggel ^{29}Si . Ekkor a főél körül két gyenge vonal is látható. Így a főél és a keletkező két, ^{29}Si -től származó jel intenzitásának a hányadosa 4,68:95,32. Ha két ekvivalens Si atommal várunk hiperfinom kölcsönhatást, akkor a binomiális eloszlással lehet azt meghatározni, hogy mennyi a valószínűsége annak, hogy a két ekvivalens helyen mindkét Si atom ^{29}Si , vagy csak az egyik az, vagy egyik sem az. Eszerint az említett valószínűségek rendre 0,2%, 8,6%, 91,2%. Tehát a fővonal intenzitása képviseli a 91,2%-ot, mellette az egy ^{29}Si -től megjelenik két vonal, amihez 4,3-4,3%-ot rendelhetünk, végül láthatnánk három vonalat is (egyik ráesik a főélre) a két ekvivalens ^{29}Si -től 0,067-0,067-0,067%-os intenzitással, de ez nagyon gyenge, így gyakorlatilag nem érzékelhető. Végül is, ha két ekvivalens Si atomtól várunk hiperfinom kölcsönhatást, akkor a kettő közül várhatóan csak az egyik lesz ^{29}Si , ezért három vonal helyett csak kettőt detektálunk. Ha a főél intenzitásához mérjük a felhasadt jel teljes intenzitását, a kettő aránya megadja, hogy mennyi ekvivalens Si atomról van szó ($8,6/91,2 \cdot 100 \approx 9,4 \approx 2 \cdot 4,68$). Ily módon a természetbeli előfordulási gyakoriság ismeretében a relatív intenzitásokból következtetni lehet arra, hogy az adott mellékvonal milyen izotóptól származik.

Az EPR-mérésben a hiperfinom tenzor elemeit meg lehet határozni, ha a külső mágneses teret forgatjuk. A már említett főértékek elnevezései (A_{\parallel} és A_{\perp}) is innen származnak: A_{\parallel} jelenti azt az értéket, amikor a külső mágneses tér iránya párhuzamos tenzor z irányú főtengetyével (ez általában valamelyik kristálytani irány), A_{\perp} pedig azt, amikor a külső tér merőleges rá. Egy adott síkban elforgatva a külső teret, a hiperfinom főértékek szögfüggését mérhetjük meg, amire a

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + \sum_i \mathbf{S} \mathbf{A}_i \mathbf{I}$$

Hamilton-operátor segítségével illesztést elvégezve, az egyes atomokra a főértékek, valamint egy kristálytani tengelyhez képesti polár- (ϕ) és azimutszögek (θ) kinyerhetők. Ezek a szögek az \mathbf{A} tenzor sajátvektorjainak irányával egyeznek meg. Az A_{\parallel} sajátértékhez tartozó sajátvektor iránya az adott atomon a spinsűrűség irányultságát határozza meg. Az i index jelenti a magspinnel rendelkező atommagok számát, amelyek kölcsönhatnak az elektronspinnel. \mathbf{g} a g-tenzor, amelyet a Zeeman-felhasadásból lehet származtatni szintén a mágneses tér forgatásával [52].

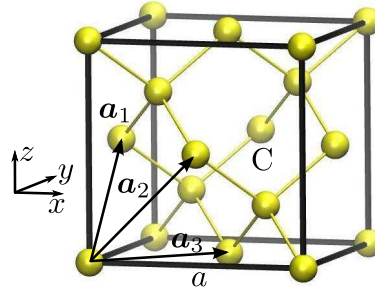
Az EPR-spektroszkópia a legelterjedtebb módszer egy adott paramágneses minta elektronszerkezetének feltérképezésére. A hiperfinom eloszlás információt ad arról, hogy az elektronspin mennyi, illetve milyen spinű és mely ekvivalens helyeken levő atommagokkal (azaz mi a rendszer szimmetriája) hat kölcsön. Ez a kölcsönhatás érzékeny a környezeti

változásokra (pl. hőmérséklet, elektromos tér), melyekre ezzel a módszerrel szintén következtethetünk. Viszont nem tudjuk azt megmondani, hogy melyik atommaggal való hiperfinom kölcsönhatást látjuk a spektrumban. Továbbá gyenge hiperfinom kölcsönhatást is nehéz EPR-módszerrel megfigyelni. Valamint előfordul, hogy különböző atommagoktól származó jelek egy helyre esnek, vagy a túl nagy vonalszélesség miatt az egyik jelet eltakarja a másik. E problémák megoldására léteznek különböző, haladó technikák, mint a már említett ENDOR- vagy impulzusos EPR- és impulzusos ENDOR-módszerek. Az ENDOR-módszerben az egy m_S -hez tartozó, külső tér hatásra felhasadt m_I szintek között is átmenetet hoznak létre rádiófrekvenciás (a hiperfinom felhasadásnak megfelelő, kb. 10-100 MHz nagyságrendű) elektromágneses térrel. Az ENDOR-spektrum felvétele úgy történik, hogy az állandó értéken tartott statikus mágneses tér és a mikrohullámú elektromágneses tér mellett a rádiófrekvenciás tér frekvenciáját változtatják. Ebben az esetben a mikrohullámú teret olyan teljesítményűnek állítják be, hogy az m_S elektronszintek között nem jön létre átmenet, mert ekkor a szintek populációja kiegyenlítődik (telítés jelensége). Magrezonancia esetén az m_I magspin szintek populáció-különbsége lecsökken, ami a hiperfinom kölcsönhatás miatt magával vonja a telítésben levő szintek populáció-változását, így az EPR-vonal ismét megjelenik. Impulzusos EPR-módszerekben a mikrohullámú teret nem folyamatosan üzemeltetik, hanem csak rövid ideig. Ekkor a rendszer válaszát mérik, amivel az EPR-spektrumot adják meg az idő függvényében. A gyenge hiperfinom kölcsönhatással rendelkező atommagok tanulmányozása mellett ez a módszer relaxációs idők (spin-rács, spin-spin) mérésére is alkalmas [53].

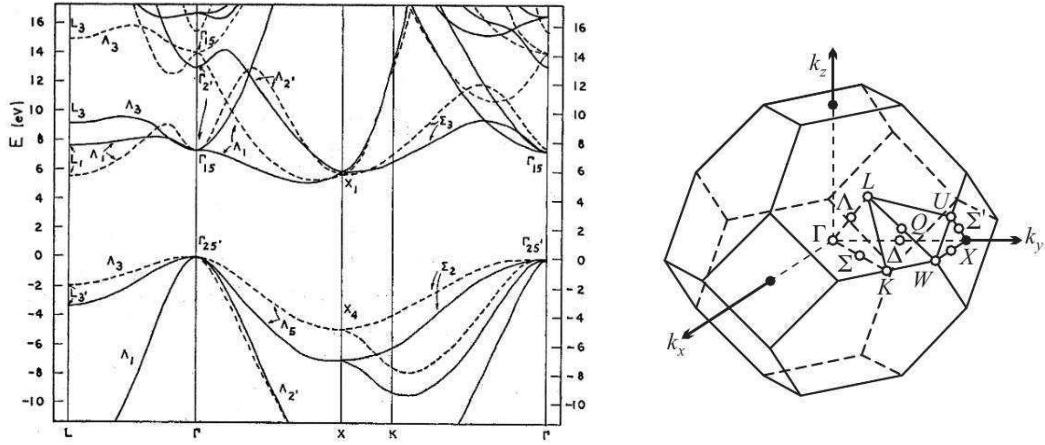
1.2. A gyémánt és a nitrogén–vakancia-centrum

A gyémánt a szén egyik módosulata, ami magas nyomáson (több száz GPa) és hőmérsékleten (több ezer K) stabil. A természetben a földkéreg mélysége biztosít ilyen körülményeket, így ott létre tud jönni. Ezt a környezetet a HPHT (High Pressure High Temperature)-módszer garantálni tudja, amivel a gyémánt mesterségesen előállítható [54]. Viszont ez a módszer az elektronikai iparnak nem megfelelő kristályt hoz létre mind gazdasági, mind méretbeli szempontból. Másik, laboratóriumokban igen elterjedt módszer a kémiai gőzleválasztás (CVD, chemical vapour deposition), amellyel alacsony nyomáson (~ 20 kPa), az elektronikai eszközökhöz megfelelő gyémántot lehet gyártani [55]. A módszerben egy hordozóra gázfázisú szénből hidrogén jelenlétében növesztik a gyémántot. Az alacsony nyomás mellett már csak azért is előnyösebb a HPHT-módszernél, mert a leválasztás nagy felületen történik, és a folyamat során nagy pontossággal lehet kont-

rollálni a szennyeződések bejuttatását. Ugyanis a gyémánt szigetelő a nagy tiltott sávja (5,47 eV) miatt, azonban adalékolással félvezetővé tehető. Ahhoz, hogy az elektronikában a kristályokat legjobban lehessen használni, egykristályra van szükség, mert a polikristályban levő szemcsehatárok rontják az anyag elektromos tulajdonságait. Azonban gyémánt egykristály előállítása olyan méretben, amekkorára az elektronikában szükség van, ugyan lehetséges [56], de nem könnyű. A gyémánt polikristály a fenti módszerekkel könnyebben állítható elő, mint a gyémánt egykristály.



1.8. ábra. A gyémánt rácsszerkezete. $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0; 1; 1)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1; 0; 1)$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1; 1; 0)$ a lapcentrált köbös rács elemi rácsvektorai.



1.9. ábra. A gyémánt sáv szerkezete [57] és a lapcentrált köbös rács Brillouin-zónája [58].

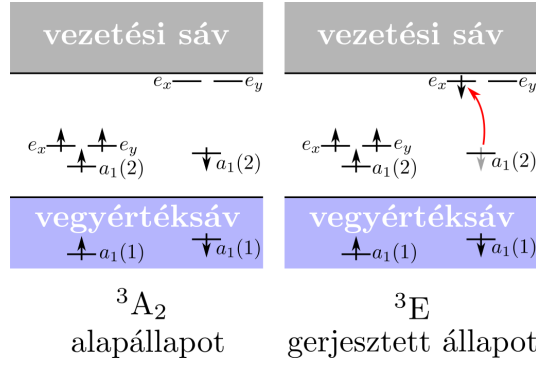
A gyémánt térszerkezete a gyémántrács, amit úgy kapunk, hogy két lapcentrált köbös rács közül az egyiket eltoljuk az másik testátlója mentén a testátló negyedével (1.8. ábra). Azaz a bázisatomok száma kettő, az egyik a $(0; 0; 0)$, a másik az $\frac{a}{4}(1; 1; 1)$ pontban van, ahol $a = 3,57 \text{ \AA}$ a kísérleti rácsállandó [2]. Egy szénatom négy másik szénatommal

sp^3 hibrid kovalens kötést hoz létre, amely a tetraédes elrendeződést eredményezi. A rendszer szimmetriája oktaédes (O_h) ahogyan azt a Brillouin-zóna mutatja. A gyémánt sávszerkezete és a lapcentrált köbös rács Brillouin-zónája a nevezetes pontokkal és vonalakkal az 1.9. ábrán látható. A vegyértéksáv maximuma a Γ -pontban van, a vezetési sáv minimuma az X-ponthoz közel esik. Ha egy félvezető esetén a vezetési sáv alja és a vegyértéksáv teteje nem ugyanannál a \mathbf{k} vektornál van, akkor az a félvezető indirekt tiltott sávú félvezető. Ha a két szélsőérték azonos hullámszámvektorhoz tartozik, akkor a félvezető direkt tiltott sávú. Utóbbira példa a gallium-arzenid (GaAs).

Mivel a gyémántban a szénatomok közötti kovalens kötés erős, igen kevés fajta szennyező atom kerülhet be a rácsba. Ezek közül a legfontosabb a nitrogén. Ha a nitrogénnel adalékkolt gyémántot pl. elektronokkal vagy ionokkal besugározzuk, majd felhevítjük $\sim 600^\circ\text{C}$ -ra, akkor a mozgékonyá váló szénvakanciák nitrogént fognak be, azaz NV hibapárok keletkeznek⁴ [59]. A gyémántrácsban két szomszédos szénvakancia közül az egyikbe nitrogén kerül. Ezen ponthibapár negatívan töltött állapota a legfontosabb képviselője azoknak a ponthibáknak, amelyek a kvantuminformatikában, pl. szilárdtestbeli kvantumbit megvalósításában, az információ feldolgozásában játszanak fontos szerepet. Ugyanis spinállapota akár milliszekundum (ms) nagyságrendű koherenciaidővel rendelkezik [34], optikailag manipulálható és kiolvasható [65–68] az állapot lerombolása nélkül [69, 70].

Ha vakancia kerül a gyémántba, akkor az eredeti oktaédes szimmetria tetraédesre (T_d) redukálódik. A lógó sp^3 kötések elektronjai egy egyszeresen degenerált a_1 és egy háromszorosan degenerált t_2 szintre kerülnek. Ha az egyik szénatomot a vakancia mellett nitrogénre cseréljük, a szimmetria tovább csökken C_{3v} -re. Ebben a szimmetriában a t_2 szint felhasad egy nemdegenerált a_1 és egy kétszeresen degenerált e szintre. Ha az NV-centrum negatív töltéssel rendelkezik (NV^-), akkor a megjelenő két a_1 és e szintekre hat elektront kell elhelyezni (három a lógó kötésből, kettő a nitrogéntől és egy a negatív töltés miatt). Így a két a_1 teljesen, míg az e szint félig van betöltve. Az egyik a_1 szint a vegyértéksávba, a másik a_1 és az e viszont a tiltott sávba kerül (1.10. ábra) [60]. Ez az alapállapot konfiguráció $S = 1$ triplett állapotnak felel meg, jelölése 3A_2 . Első gerjesztett állapotot akkor kapunk, ha a \downarrow spinű elektron a tiltott sávban levő a_1 szintről az e pályára kerül (1.10. ábra). Ez az állapot is triplett, jelölése 3E . Mind az alap és a gerjesztett állapotban az m_S -nek megfelelő szintek részlegesen felhasadnak külső mágneses tér hiányában is. Ez az e szinten levő párhuzamos elektronspinek dipólus-dipólus kölcsönhatásából eredő zérustér-felhasadás jelensége. Az eredeti degenerált szinthez képest az m_S

⁴Megjegyzendő, hogy a gyémánt növesztésekor is keletkeznek NV-centrumok, csak azok koncentrációja sokkal kisebb, mint besugárzásos módszer esetén.



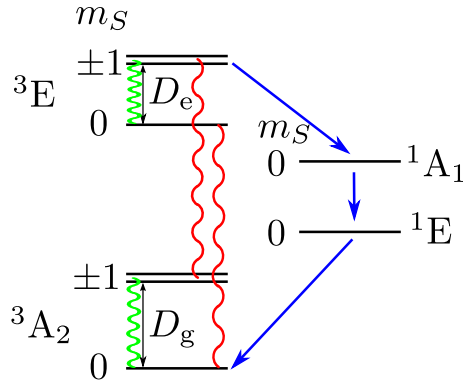
1.10. ábra. Az NV^- elektron-hibasintjei alap és gerjesztett állapotban. A megkülönböztetés végett a két a_1 szint (1) és (2) jelzéssel van ellátva.

szintek energiáját az

$$E = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + \frac{1}{2} E (S_x^2 - S_y^2)$$

összefüggés adja meg, ahol D a zérustér-felhasadás, E pedig a tengelyes szimmetriától való eltérés paramétere [50]. A szokásos mértékegységük a hiperfinom főértékekhez hasonlóan a Hz. Az NV^- -ra alapállapotban $D_g = 2,87$ GHz, gerjesztett állapotban $D_e = 1,42$ GHz és $E = 0$ a C_{3v} szimmetria miatt. Ez a felhasadás látható az 1.11. ábrán. Az alap és gerjesztett állapotbeli m_S szintek közötti átmenet 450-650 nm hullámhosszúságú fénnel gerjeszthető. A zérus fonon csúcs (az alap és a gerjesztett állapot közötti energiakülönbségnek megfelelő hullámhossz) 637 nm-nél található [61]. Elméleti megfontolások szerint az alap és a gerjesztett állapot között léteznek metastabil szingulett állapotok [62,63]. Ezeket az állapotokat nem egy, egyelektron-hullámfüggvényekből alkotott Slater-determinánssal írhatjuk le úgy, mint az említett két állapotot, hanem több determináns lineáris kombinációjaként (multideterminásos állapotok). Kísérletileg jelenleg kettő létezése bizonyított: az 1E és az 1A_1 [64]. E szintek létezése teszi lehetővé azt, hogy néhány optikai fel- és legerjesztési ciklus után a rendszer az $m_S = 0$ spinállapotba kerüljön az alapállapotban. Ugyanis a legerjesztődés sugárzásmentesen is létrejöhet a közbülső állapotokon keresztül (kék nyilak az 1.11. ábrán), ami spinátfordulást eredményez. Ilyenkor a fluoreszcencia jelben jelentős gyengülést tapasztalunk. Tehát optikai úton a spinállapot polarizálható [63,65,66].

Szintén optikai módon, ODMR-méréssel lehetséges detektálni egyetlen NV-centrum spin-forgását szobahőmérsékleten [67,68]. Ilyen mérésben a mintát érő folytonos külső fény mellett változó frekvenciájú mikrohullámú elektromos teret alkalmaznak, és méri a rendszer által emittált fény intenzitását. Ha a NV^- -rendszer az $m_S = 0$ állapotban van (amit alapállapotban az előbbi optikai pumpálással, gerjesztett állapotban pedig az

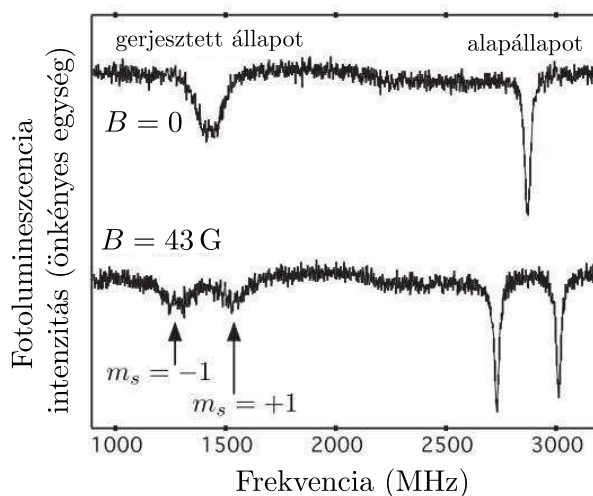


1.11. ábra. Az NV⁻ energiaszint-struktúrája alap és gerjesztett állapotban. Az optikai átmenet során (piros hullám) $\Delta m_S = 0$. A két metastabil állapoton keresztül spin-kiválasztó, sugárzásmentes átmenet tapasztalható (kék nyilak). Egy állapoton belül a $\Delta m_S \neq 0$ átmenet (zöld hullám) a zérustér-felhasadásnak megfelelően gerjeszthető.

alapállapotból optikai gerjesztéssel lehet elérni, hiszen az a folyamat spintartó), akkor bizonyos intenzitású fotolumineszcencia jelet kapunk. Amint elérjük azt a frekvenciát, ami az $m_S = 0 \rightarrow m_S = \pm 1$ átmenethez tartozik, a mért intenzitásban csökkenést észlelünk. Külső mágneses tér hiányában a zérustér-felhasadásnak megfelelő frekvenciaértéknél találunk ilyen visszaesést mind alap és gerjesztett állapotban. Ha a külső mágneses tér nem nulla, az eredeti csúcs kettőre hasad fel, hiszen a mágneses tér az $m_S = \pm 1$ szintek degeneráltságát is feloldja. Ezt a jelenséget mutatja az 1.12. ábra.

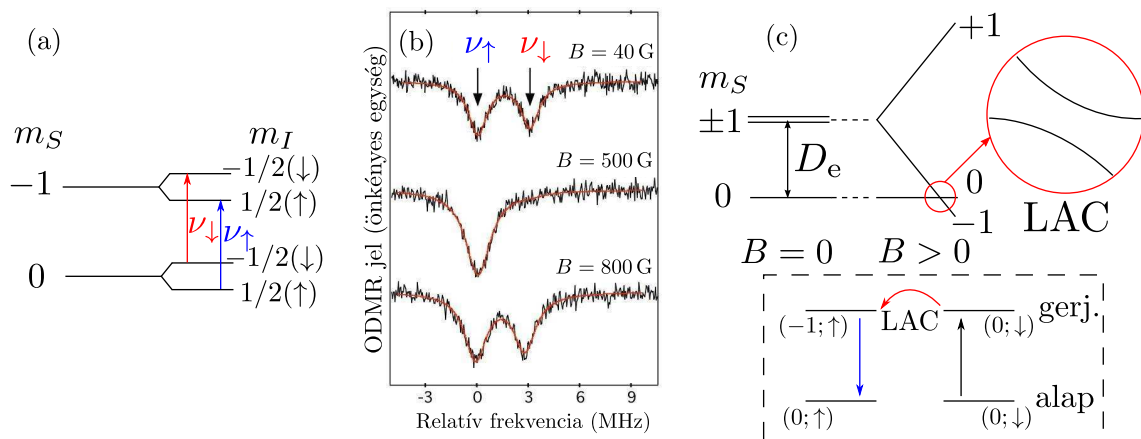
Nem csak az elektron spinállapotát, hanem a rendszerben levő nem nulla magspinű atommagok spinállapotát is lehet szabályozni. Ebben a manipulációban a hiperfinom kölcsönhatásnak fontos szerepe van. Spinekhó spektroszkópiával megmutatták, hogy szobahőmérsékleten egyetlen NV-centrum elektronspinje koherens módon összefonódik a rendszerbeli ^{13}C atommag spinjével [16]. Ha a hiba elektronspinje az $m_S = 0$ állapotban van, nagyon gyenge hiperfinom kölcsönhatás jelenik meg a ^{13}C atommaggal. Ilyenkor az atommag spinje szabadon precesszálhat az általa érzett mágneses térnek megfelelően. Ha viszont az elektronspin az $m_S = \pm 1$ állapotban található, a megjelenő erős hiperfinom kölcsönhatás miatt az előbbinél hosszabb ideig tartó precesszió figyelhető meg, hiszen most a szénatom felerősödött mágneses teret érez. Az összefonódott állapot koherencia idejét a többi atommag csökkenti. Ez az összefonódás alkalmas lehet kvantuminformáció tárolására vagy a távoli érzékelés kifejlesztésében.

Az összefonódáson túl lehetséges az atommagok spinállapotát polarizálni is, azaz elér-



1.12. ábra. Egyetlen NV-centruntól származó ODMR spektrum külső mágneses tér hiányában illetve $43 \text{ G} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ mágneses térben. Az ábrát a [71]-es hivatkozás 2A ábrája alapján készítettem.

hető, hogy a rendszerben az atommagok ugyanabban a spinállapotban legyenek [31,35,36]. A polarizáció kialakulásában kulcsfontosságú szerepet játszik a szintek kitérő keresztező-



1.13. ábra. A nemkeresztező szintek (LAC) gerjesztett állapotban egyetlen NV-centrumra. (a) Az $m_S = 0$ és $m_S = -1$ szintek hiperfinom felhasadása az $I = 1/2$ magspinű ^{15}N atommag hatására. Az $m_S = +1$ állapot a kitérő kereszteződésben nem játszik szerepet, de annak a felhasadása ugyanilyen. (b) Egyetlen NV-centrum ODMR-jele különböző mágneses térben ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) [35] alapján. (c) A kitérő kereszteződés szemléltetése [72] és a magspinátugrás mechanizmusa.

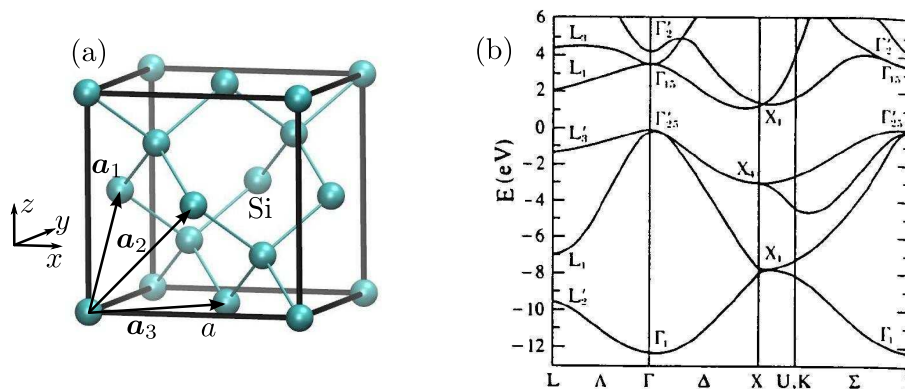
dése (LAC). Ez a kereszteződés ugyan alapállapotban is létrejön [73], de a polarizáció a

gerjesztett állapotban könnyebben valósítható meg [35], így a továbbiakban ezzel foglalkozunk. Tekintsük a gerjesztett állapotban belül az $m_S = 0$ és az $m_S = -1$ szinteket. A rendszerben jelen levő ^{15}N atommaggal való hiperfinom kölcsönhatás miatt ezek a szintek az 1.13.(a) ábrán látható módon felhasadnak. Ennek megfelelően külső mágneses térben átmenetet hozhatunk létre a szintek között (ν_\uparrow és ν_\downarrow), ahogyan azt az 1.13.(b) ábra mutatja. Ha a mágneses teret növeljük, akkor a két átmenettől származó ODMR-jel közül az egyik fokozatosan csökken, míg a másik növekszik. Egy bizonyos térértéknél (B_{LAC}), esetünkben 0,05 T, csak az egyik csúcs marad meg, amelynek intenzitása kb. kétszer akkora a kisebb mágneses térben mérthez képest. Ez azt jelenti, hogy a ^{15}N atommag spinállapotát a \uparrow állapotba sikerült hozni. B_{LAC} tér körül az $(m_S = 0; m_I = \downarrow)$ és az $(m_S = -1; m_I = \uparrow)$ állapotok összekeverednek, ami a magspin $\downarrow \rightarrow \uparrow$ átugrását eredményezheti (1.13.(c)). Ennek az átugrásnak a legnagyobb valószínűsége B_{LAC} értéknél van, így ennél az értéknél az $(m_S = 0; m_I = \downarrow) \rightarrow (m_S = -1; m_I = \downarrow)$ átmenet eltűnik. A korábban említett sugárzásmentes átmenettel a gerjesztett állapotban elért magspin polarizáció az alapállapotba is átvihető. Távolodva a B_{LAC} értéktől, a keveredés mértéke egyre jobban csökken, az eltűnt jel fokozatosan visszatér. A magspin-polarizációt egyszerre több ^{13}C atommaggal is elérték [35], így nem csak egy kvantum bit, hanem kvantum bitek csoportja, a kvantum regiszter megvalósításához is közelebb kerültünk.

1.3. A szilícium

A szilícium a Föld második leggyakoribb eleme, ugyanakkor szabadon nem fordul elő. Mindig vegyületben található meg főként oxigén jelenlétében (SiO_2). Erre példa többek között a kvarc, a homok vagy a szilikátok. Ezekből a vegyületekből állítják elő kémiai úton. Az elektronikai eszközök létrehozásához szükséges szilícium egykristályt leggyakrabban a Czochralski-módszerrel olvadékból növesztik. Az így előállított egykristály tisztaságát a zónás olvasztással (zone melting) jelentősen javíthatják. Ellenben, ha adalékolni kívánják a kristályt, akkor az olvadékba juttatják a kívánt anyagot, de pl. a foszforral való szennyezést ionimplantációval is elérhetik [74].

A szilícium a periódusos rendszerben a szén alatt található. Viszont a szénnel ellentétben a szilíciumnak a természetben egyetlen módosulata fordul elő, ami gyémántrácsba rendeződik (1.14.(a) ábra). Az atomok sp^3 kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A rácsállandó $a = 5,43 \text{ \AA}$ [75]. A Brillouin-zóna, hasonlóan a gyémánthoz, egy csonkolt oktaéder (1.9. ábra). Az 1.14.(b) ábra a sávszerkezetet mutatja. Innen látható, hogy a szilícium is indirekt félvezető, ugyanis a vegyértéksáv teteje a Γ -pontban, a vezetési sáv alja pedig



1.14. ábra. A szilícium (a) rács- és (b) sávszerkezete [76]. $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0; 1; 1)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1; 0; 1)$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1; 1; 0)$ a lapcentrált köbös rács elemi rácsvektorai.

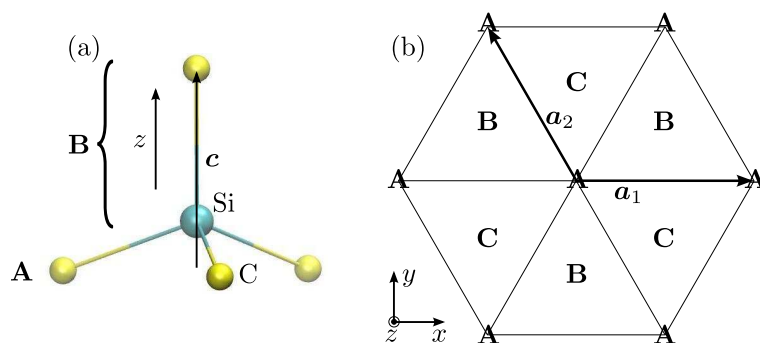
a Γ és X pontok közötti Δ -vonalon helyezkedik el. A tiltott sáv nagysága 1,17 eV, amiért a szilícium tiszta félvezető, de adalékolással akceptor- vagy donorszinteket hozhatunk létre a tiltott sávban. Az előfordulása miatt a leggyakoribb szennyező az oxigén. A többi szennyező közül kiemelendő a foszfor, ami olyan szerepet játszhat a szilíciumban (PV^- , azaz a foszfor-vakancia pár) mint a nitrogén a gyémántban (NV^-). A félvezetőiparban, pl. számítógépekben vagy napelemekben a szilícium a leggyakoribb alapelem. Viszont extrém körülmények között használatos eszközökben a szilícium nem alkalmas, helyette pl. szilícium-karbidot használnak.

1.4. A szilícium-karbid

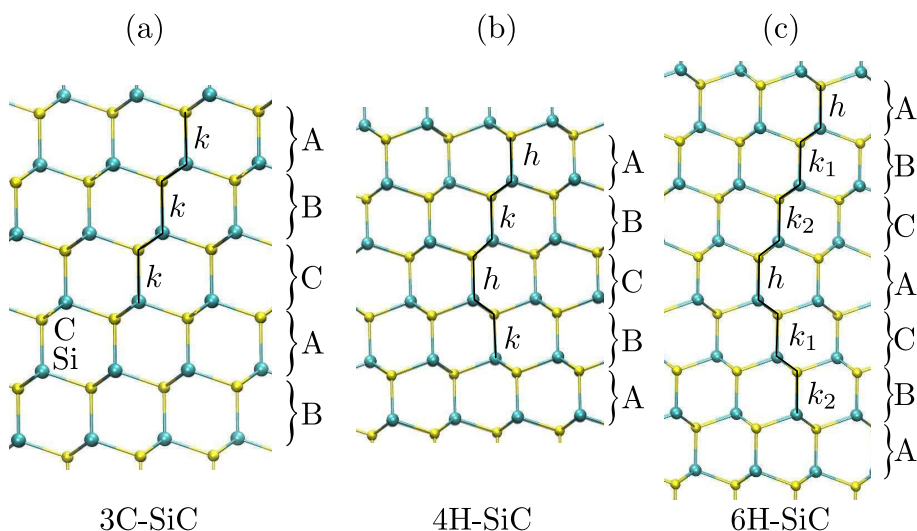
A gyémánttal és a szilíciummal ellentétben a szilícium-karbid kutatása sokkal később indult be, köszönhetően annak, hogy a SiC a természetben nagyon ritkán fordul elő. Viszont amióta sikerült az egykristály SiC előállítása, ez az anyag igencsak felkeltette a kutatók figyelmét. A SiC egykristály növesztése a gyémánt előállítására is alkalmas CVD technikával történik hidrogén vagy argon jelenlétében olyan gázokból mint pl. szilícium-tetraklorid ($SiCl_4$) és szén-tetraklorid (CCl_4), vagy szilán (SiH_4) és propán (C_3H_8) [3]. A szennyező atomokat a növesztés közben juttatják be szintén gáz halmazállapotban a kamrába. A kamra egyes részei átmeneti fémek vegyületeiből készült hőálló anyagból állnak, ezért az ilyen technikával történő előállítás során a SiC-ba átmeneti fém szennyeződések is kerülhetnek.

A szilícium-karbid egy olyan anyag, amelynek rengeteg kristálytani módosulata létezik. Ez annak tudható be, hogy a SiC-ot felépítő Si-C tetraéderek (1.15.(a). ábra) különböző

módon rakódhatnak egymásra. Az atomok között – hasonlóan, mint a gyémánt vagy a



1.15. ábra. (a) A Si-C tetraéder, ami a SiC elemi egysége. Egy réteghez egy Si-C pár tartozik. A \mathbf{c} vektor az A rétegben levő három szénatom által alkotott szabályos háromszög súlypontjából mutat a B rétegben levő szénatom felé. (b) A szénatomokból álló hexagonális síkok háromféle, A, B és C rétegződési lehetőségei.

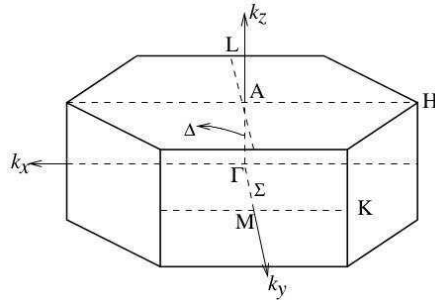


1.16. ábra. A 3C- (a), a 4H- (b) és a 6H-SiC (c) felépítése. A h jelenti a hexagonális, a k a köbös helyet.

szilícium esetén – sp^3 kovalens kötés van. Bármelyik kristályszerkezetet megkapjuk, ha szén és szilícium kettős hexagonális síkokat rétegezzünk egymásra. Az 1.15.(b) ábra ezt a rétegződést illusztrálja. A hexagonális síkban a bázisvektorok $\mathbf{a}_1 = a(1; 0; 0)$ illetve $\mathbf{a}_2 = a(-\frac{1}{2}; \frac{\sqrt{3}}{2}; 0)$, ahol $a = 3,07 \text{ \AA}$ [3]. A síkra merőleges irányban a \mathbf{c} vektor iránya

$(0; 0; 1)$, nagysága $2,52 \text{ \AA}^5$ [3]. Az egyes módosulatokban az A, B és C rétegek különböző sorrendje jelenik meg. A rétegződés eredményezhet egy esetben köbös, a többiben hatszöges vagy romboéderees szimmetriát. A kedvező fizikai tulajdonságot vagy a könnyebb előállítását tekintve, a három legfontosabb típus az 1.16. ábrán látható. Ha az ABC|ABC rendet követjük, akkor a köbös 3C-SiC, ha az |ABCB|ABCB-t, akkor a hexagonális 4H-SiC, végül ha az |ABCACB|ABCACB-t, akkor a szintén hexagonális 6H-SiC típust kapjuk. Ezekben a jelölésekben a szám jelenti, hogy mennyi Si-C kettős-réteg van egy ismétlődő rétegcsoportban, C a köbös, H pedig a hatszöges szerkezetre utal⁶. Azt a réteget, amely előtt és után ugyanaz a típusú réteg helyezkedik el, azaz a hexagonális rétegződés érvényesül, h -val jelölik. Ha az adott réteget megelőző és az azt követő réteg különböző típusú, akkor a k jelölést használják utalva arra, hogy a köbös rendszerben ilyen a rétegződés. Ezért a 3C-SiC a kkk , a 4H-SiC a $hkhk$ és a 6H-SiC a $hk_1k_2hk_1k_2$ szimbólummal azonos. Az utóbbiban szokás a kétféle köbös helyet 1-es és 2-es indexszel elkülöníteni.

A SiC módosulatai eltérő sávszerkezettel rendelkeznek, más a tiltott sáv nagysága, más a rendszer szimmetriája. Ezért a módosulatok fizikai tulajdonságai is mint pl. az elektronok telítési sebessége, a letörési tér eltérőek. A 3C-SiC rácsszerkezete a gyémánthoz



1.17. ábra. A hatszöges rácsszerkezetű SiC Brillouin-zónája a nevezetes pontokkal és vonalakkal [77].

hasonló, csak minden második szénatomot szilíciumatomra kell kicserélni. A rácsállandó $a = 4,36 \text{ \AA}$ [3], a szimmetriája T_d , a Brillouin-zónája csonkolt oktaéder (1.9. ábra). A 4H- és a 6H-SiC hexagonális rácsszerkezetű, szimmetriája C_{6v} , a Brillouin-zónája az 1.17. ábrán látható hatszög alapú egyenes hasáb. E három módosulat további adatait az 1.1.

⁵Hexagonális rendszer esetén a síkok (és az irányok) jelölésére három vektort szoktak megadni: \mathbf{a}_1 -en és \mathbf{a}_2 -ön kívül az $\mathbf{a}_3 = a(-\frac{1}{2}; -\frac{\sqrt{3}}{2}; 0)$ vektort is. Ezekhez járul még a síkra merőleges \mathbf{c} irány. Ilyenkor az egyes síkokat négy indexszel adják meg. Például az $[110]$ irány felezőmerőleges síkját $(11\bar{2}0)$ szimbólummal jelölik.

⁶A rombos szerkezetet R-rel jelölik, pl. 15R-SiC.

táblázat tartalmazza. A táblázat mutatja, hogy a SiC is indirekt félvezető.

1.1. táblázat. A három legfontosabb SiC módosulat tulajdonságai [4] alapján.

Módosulat	Bázisatomok száma	Tiltott sáv szélessége (eV)	VBM	CBM
3C-SiC	2	2,36	Γ -pont	X-pont
4H-SiC	8	3,23	Γ -pont	M-pont
6H-SiC	12	3,02	Γ -pont	M-L vonalon

A h és a k helyek nem ekvivalens helyek. Ha a szilíciumatom vagy a szénatom helyére másik atom vagy vakancia kerül, akkor nem mindegy, hogy a hexagonális vagy a köbös helyen levő atomot cseréltük ki vagy távolítottuk el. Sőt 6H-SiC esetében a két köbös helyet illetően is van különbség. Ez a helyfüggés (site dependency) abban mutatkozik meg, hogy az adott hibára pl. más annak a képződési energiája, a hiba jelenléte miatt a tiltott sávban kialakuló donor- illetve akzeptornívók helyzete vagy a hibához kötődő hiperfinom szerkezet.

A SiC napjaink egyik legfontosabb félvezető anyaga. Mind az előállítása, mind az adalékolása és a ponthibák létrehozása már gazdaságosan megoldható. Kedvező tulajdonságai rámutattak arra, hogy a gyémánt mellett a SiC a másik legjobb jelölt a kvantuminformaticai eszközök megvalósításában. Szobahőmérsékleten már lehetséges a szilíciumvakancia (V_{Si}) [22–24] vagy éppen a divakancia ($V_{Si}-V_C$) [19] spinállapotát koherensen befolyásolni, azaz megfelelnek szilárdtestbeli kvantumbitként. Sőt a divakancia esetén a koherenciaidő alacsony hőmérsékleten nagy, ~ 1 ms nagyságrendű [25]. Másik példa a pozitívan töltött szénantihely-szénvakancia ($C_{Si}-V_C$, bemutatására a 3.5 alfejezetben kerül sor), amely egy-fotonos fényforrásként használható fel, amivel a nanoméretű tartományban is lehetséges méréseket végezni (nanoszintű méréstudomány) [48]. A nitrogén igen gyakori donoratom a SiC-ban, ráadásul gyakran nem nulla spinnel rendelkezik. Ez jelentősen lecsökkentheti a kvantumbit koherenciaidejét. Ezek a vakanciákhoz köthető ponthibák vagy éppen az átmeneti fémek [78] elkerülhetetlenül megjelennek a SiC egykristály növesztésekor. Viszont, ha nem kvantumbitot szeretnénk készíteni, hanem pl. a nagy teljesítményű elektronikában akarjuk használni a SiC-ot, akkor e hibák mellőzése fontos, mert az általuk a tiltott sávban létrehozott mély nívók lerövidítik a töltéshordozók élettartamát [8–12].

2. fejezet

Számítási módszerek

Ebben a fejezetben a sűrűségfunkcionál-elmélet alapjait foglalom össze, majd olyan további módszerekkel foglalkozom, amelyek a számítások elvégzésében segítenek.

2.1. A sűrűségfunkcionál-elmélet

Egy rendszerre jellemző fizikai mennyiségeket a megfelelő operátorok várható értékei jelentik, melyeket a Schrödinger-egyenletből meghatározott hullámfüggvényekből kapunk meg. Egy sokrészecskés rendszer esetén az egyenlet megoldása nem egyszerű feladat, sőt általános esetben nem is lehet egzaktul megoldani. A feladat közelítő megoldására két elterjedt módszer létezik. Az egyik a hullámfüggvényeket használó átlagtér elmélet a Hartree–Fock-közelítés, a másik az elektronsűrűséget alkalmazó sűrűségfunkcionál-elmélet. Noha a második elvben egzakt, viszont egyes funkcionálok pontos formulái nem ismertek, azokat közelíteni kell. A Hartree–Fock-módszerrel sok esetben a kísérleti eredményektől jelentős eltérés tapasztalható (pl. szilárdtestbeli vakancia esetén). Ez amiatt van, mert a közelítés nem veszi figyelembe az elektronok közötti kölcsönhatást, a hullámfüggvények egy Slater-determinánsos kifejtése nem elegendő. A Hartree–Fock-energia és az egzakt teljes energia közötti különbséget nevezzük elektron korrelációs energiának. Ennek a számolására léteznek különböző Hartree–Fock-módszert kiegészítő eljárások, pl. perturbációs közelítés (coupled cluster – csatolt klaszter), Slater-determinánsok kombinációjával történő számítások. Ezek a módszerek már kielégítő pontosságúak, de számítási igényük hatalmas és a gyakorlatban nehezen kivitelezhetőek. A sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló technikák már sokkal jobb eredményt adnak viszonylag kis számítási igénnyel, ezért az elektronszerkezet-számolásokban igen elterjedtté váltak. Ezen kívül a Hartree–Fock-

eljárások a részecskeszám negyedik¹, míg a sűrűségfukcionál-módszerek a részecskeszám harmadik hatványával skálázódnak, vagyis az utóbbi gyorsabb is. A következőkben az alkalmazott közelítések bemutatása után a sűrűségfukcionál-elméletet foglalom össze, melyekhez Sólyom J. [58] valamint E. Engel és R. M. Dreizler [79] könyvét használom fel.

A sokrészecskés rendszer teljes Hamilton-operátorával felírt Schrödinger-egyenlet

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M) = \\ = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M),\end{aligned}\tag{2.1}$$

ahol \mathcal{H} tartalmazza az elektronok és az atommagok kinetikus tagját ($\mathcal{H}_{\text{el}}^{\text{kin}}$ és $\mathcal{H}_{\text{mag}}^{\text{kin}}$), az atommag-elektron ($\mathcal{H}_{\text{el-mag}}$), az elektron-elektron ($\mathcal{H}_{\text{el-el}}$) és az atommag-atommag ($\mathcal{H}_{\text{mag-mag}}$) kölcsönhatást. A teljes Ψ hullámfüggvény az elektronok \mathbf{r}_i és az atommagok \mathbf{R}_α helykoordinátáitól függ. Viszont ebből meghatározni a rendszer E teljes energiáját és hullámfüggvényét lehetetlen. A megoldhatóság végett elsőként ki kell használni azt, hogy az elektron tömege sokkal kisebb, mint az atommag tömege, így az atommagok kinetikus tagja az elektronokéhoz képest elhanyagolható. Másrészt az atommagok a nagyobb tömegüknek köszönhetően lassabbak is, mint az elektronok, így az atommagok mozgását az elektronok pillanatszerűen követik, azaz az elektronok hullámfüggvénye mindig az adott magkonfigurációnak megfelelő alapállapotú hullámfüggvénnyel egyezik meg (adiabatikus közelítés). A hullámfüggvényt a

$$\begin{aligned}(\mathcal{H}_{\text{el}}^{\text{kin}} + \mathcal{H}_{\text{el-el}} + \mathcal{H}_{\text{el-mag}})\psi_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) = \\ = E_{\text{el}}\psi_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N),\end{aligned}\tag{2.2}$$

sajátérték-egyenletből határozhatjuk meg. E_{el} az elektronok alapállapotú energiája adott magpozíciók esetén. Így a teljes hullámfüggvényt kifejtethetjük az ionok terében mozgó elektronok $\psi_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ hullámfüggvényeivel, amelyek már csak paraméterként tartalmazzák az atommagok koordinátáit:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M) = \\ = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M)\psi_{n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N),\end{aligned}\tag{2.3}$$

ahol n a sajátfüggvények megkülönböztetésére szolgál. Megmutatható, hogy a fenti kifejezés helyett, ha a különböző n indexű elektronállapotok között nincs átmenet, elegendő egyetlen tagot meghagyni:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M) = \\ = \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M)\psi_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_\alpha, \dots, \mathbf{R}_M}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N),\end{aligned}$$

¹A kiegészítő technikákat hozzávéve ez a kitevő négynél nagyobb is lehet.

ugyanis ekkor a (2.3) hullámfüggvénynek (2.1)-ba való behelyettesítéssel kapott, Φ_n -re vonatkozó Schrödinger-egyenletben megjelenő különböző n és n' indexű állapotok mátrixeleme elhagyható, valamint a diagonális mátrixelemek közül vagy nullát kapunk a részecskeszám megmaradása miatt, vagy értéke elhanyagolható, mert az az elektronmag $m_e/M_{\text{mag}} \approx 10^{-3}$ - 10^{-4} tömegarányával arányos. Ezt nevezzük Born–Oppenheimer-közelítésnek. Összefoglalva, sikerült szétválasztani egymástól az elektron és atommag sajátérték-problémáját. Mivel a mi esetünkben az elektronrendszer az érdekes, ezért az elektronokat fogjuk a továbbiakban vizsgálni, viszont az előbbiek értelmében nem a rezgő atommagok terében, hanem azokat rögzítettnek tekintve, az azok által keltett potenciál terében. Más szóval a (2.2) egyenletet oldjuk meg, amihez a sűrűségfukcionál-módszert alkalmazzuk. A teljes energia az elektronrendszer energiáján túl az atommagok kölcsönhatási energiáját ($\mathcal{H}_{\text{mag-mag}}$) is magába foglalja, viszont ez nem függ az elektronok koordinátáitól, így ez a tag az energiában egy konstansot jelent, amit (ha kell) a számolás végén figyelembe vehetünk.

Az egyszerűség kedvéért az elektronrendszer Hamilton-operátorában levő tagokat jelöljük a következő módon:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{el}}^{\text{kin}} &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i = \mathcal{T}, \\ \mathcal{H}_{\text{el-mag}} &= \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{-e^2 Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) = \mathcal{V}, \\ \mathcal{H}_{\text{el-el}} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \mathcal{W}.\end{aligned}$$

Ezzel (2.2) a következő alakba írható:

$$(\mathcal{T} + \mathcal{V} + \mathcal{W}) \psi = E\psi. \quad (2.4)$$

Az elektronsűrűség definíciója, azaz annak a valószínűsége, hogy egy elektront találjunk az \mathbf{r} helyen tetszőleges spinnel ($\sigma = \uparrow; \downarrow$):

$$\varrho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma} \int |\psi(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}_2\sigma, \dots, \mathbf{r}_N\sigma)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.5)$$

A sűrűségfukcionál-elmélet az elektronsűrűséget használja a hullámfüggvény helyett, ugyanis az első Hohenberg–Kohn-tétel kimondja, hogy nem degenerált esetben egy adott sokelektronos rendszer esetén a $v(\mathbf{r})$ külső potenciál egyértelmű funkcionálja a $\varrho(\mathbf{r})$ sűrűségnek. Később kiderült, hogy ez az állítás degenerált esetre is igaz. Továbbá, annak ellenére, hogy általános esetben ilyen kapcsolat a sűrűség és a hullámfüggvény között nincs

(kivéve a nemdegenerált esetet), az energia mégis egyértelmű funkcionálja a sűrűségnek. Tehát egy adott energiájú állapot ψ_1 hullámfüggvényével megadott ϱ_1 sűrűséggel kapott külső potenciál ugyanaz, mint az ugyanezen energiájú ψ_2 -vel megadott ϱ_2 -vel kiszámolt potenciál.

$$\begin{aligned} E[\varrho] &= \langle \psi | \mathcal{T} + \mathcal{W} + \mathcal{V} | \psi \rangle = \\ &= \langle \psi | \mathcal{T} + \mathcal{W} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{V} | \psi \rangle = F[\varrho] + \int \varrho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Ezen kívül a második Hohenberg–Kohn-tétel szerint ezt az energia-funkcionált² a $\varrho_0(\mathbf{r})$ alapállapotú sűrűség minimalizálja, $E[\varrho_0]$ az alapállapotú energia. Tehát egy adott külső potenciál esetén a sűrűség variálásával az $E[\varrho]$ energia-funkcionál minimuma megtalálható. Ha a szélsőérték-számításnál λ Lagrange-féle multiplikátorral figyelembe vesszük, hogy a sűrűség teljes térre vett integrálja az elektronszámot adja meg ($\int \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$), akkor az elmélet alapegyenletét kapjuk:

$$\frac{\delta F[\varrho]}{\delta \varrho} + v(\mathbf{r}) = \lambda. \quad (2.7)$$

Elvben a sokelektronos rendszer problémáját így módon megoldhatjuk. Viszont gondot jelent, hogy az $F[\varrho]$ funkcionál pontos alakját nem ismerjük, csak annyit tudunk biztosan, hogy univerzális olyan értelemben, hogy külső potenciáltól, rendszertől független, csak az elektronok számától függ. Ahelyett, hogy a funkcionál alakjára tennénk közelítéseket, érdekesebb az eredeti, kölcsönható rendszert egy olyan nemkölcsönható rendszerrel helyettesíteni, melyben egy $v_s(\mathbf{r})$ egyrészecskés potenciál jelenlétében ugyanaz az alapállapotú elektronsűrűség, mint az eredeti rendszerben. Erre a fiktív rendszerre a

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

egyenlet érvényes. A sűrűséget ezek a φ_i egyrészecskés hullámfüggvények adják (az összegezést a betöltött állapotokra kell elvégezni):

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.9)$$

Az energia várható értékét az egyrészecskés hullámfüggvényekből Slater-determinánssal megadott hullámfüggvénnyel határozzuk meg.

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix},$$

²Az $F[\varrho]$ funkcionál csak nemdegenerált esetben bontható fel $T[\varrho] + W[\varrho]$ tagok összegére. Ezt nevezik Hohenberg–Kohn-funkcionálnak. Az általános $F[\varrho]$ funkcionált pedig Levy–Lieb-funkcionálnak.

$$\begin{aligned}
E[\varrho] &= \langle \psi_s | \mathcal{T}_s | \psi_s \rangle + \langle \psi_s | \mathcal{V}_s | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \varphi_i(\mathbf{r}) + \\
&+ \int \varrho(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = T_s[\varrho] + \int \varrho(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Az a célunk, hogy a nemkölsönható rendszer ezen energiafunkcionálja a lehető legjobban közelítse meg a kölcsönható rendszer energiafunkcionálját. Tehát erre az energiafunkcionálra is érvényes a minimumelv. Azaz, az eddig ismeretlen $F[\varrho]$ helyett a $v_s(\mathbf{r})$ egyrészecskes potenciálra kell valamilyen feltevéssel élnünk. Ehhez a nemkölsönható rendszer energiafunkcionálját felbontjuk:

$$E[\varrho] = T_s[\varrho] + \int \varrho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\varrho] + E_{xc}[\varrho],$$

ahol $v(\mathbf{r})$ az eredeti rendszerbeli külső potenciál, $J[\varrho] = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ az elektronok Coulomb-taszításából származó Hartree-tag és $E_{xc}[\varrho]$ pedig a kicserélődési-korrelációs energia. Ha ezt az egyenletet összevetjük (2.6)-tal, és egyszerű algebrai átalakítást teszünk, akkor megérthetjük, miért nevezik ezt a tagot kicserélődési-korrelációs tagnak.

$$F[\varrho] = T_s[\varrho] + J[\varrho] + E_{xc}[\varrho] = T_s[\varrho] + J[\varrho] + \underbrace{F[\varrho] - T_s[\varrho] - J[\varrho]}_{E_{xc}[\varrho]}.$$

Ebben a tagban levonásra került a fiktív rendszer kinetikus és a Coulomb-taszítás energiája. Ezért megmaradt a kinetikus korrelációs (ami abból ered, hogy a fiktív és a valódi rendszer kinetikus energiaszámításai nem azonosok: $T[\varrho] \neq T_s[\varrho]$), a kicserélődési (Fock-) és a Hartree–Fock-közelítésen túlmenő korrelációs tag. Erre a tagra különböző közelítések léteznek, amelyek közül néhányat később foglalkozni fogunk.

Ha az $F[\varrho] = T_s[\varrho] + J[\varrho] + E_{xc}[\varrho]$ kifejezést beírjuk a (2.7) alapegyenletbe, és elvégezzük a funkcionál-deriválást $J[\varrho]$ -ra, valamint a (2.10) kifejezés minimumát képezzük, és a két eredményt összevetjük, akkor az egyrészecskes potenciált kapjuk meg:

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho}. \tag{2.11}$$

A $v_{xc}[\varrho] = \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho}$ kifejezést kicserélődési-korrelációs potenciálnak nevezik. A (2.11) egyenletet visszaírva a fiktív rendszer (2.8) Schrödinger-egyenletébe, a Kohn–Sham-egyenletekhez jutunk el:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\varrho]}{\delta \varrho} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \tag{2.12}$$

Az egyenletek megoldása önkonzisztensen történik. Kezdeti $\{\varphi_i^{(0)}\}$ hullámfüggvényekkel kiszámoljuk a $\varrho^{(0)}$ sűrűséget, amit az egyenletekbe írunk, majd adott potenciál és

kicserélődési-korrelációs funkcionál mellett megoldjuk azokat. A kapott $\{\varphi_i^{(1)}\}$ hullámfüggvényekből kiszámoljuk a $\varrho^{(1)}$ sűrűséget. Ezután az új sűrűséget felhasználva oldjuk meg az egyenleteket. Ezt addig folytatjuk, míg az utolsó két lépésben kapott sűrűségek különbsége egy általunk megszabott érték alá nem kerül. Az alapállapot energiát a sűrűség ismeretében a (2.10)-ből számolhatjuk ki (2.11) és (2.8) felhasználásával:

$$E[\varrho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\varrho] - \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[\varrho]}{\delta \varrho} \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Spinpolarizált rendszer esetén két sűrűséget használunk a $\sigma = \uparrow$ és a $\sigma = \downarrow$ irányoknak megfelelően.

$$\varrho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2.$$

Ilyenkor a (2.12) Kohn–Sham-egyenletekben spinfüggő hullámfüggvény ($\varphi_{i\sigma}$) és sajátérték ($\varepsilon_{i\sigma}$) mellett spinfüggő $v_{s\sigma}(\mathbf{r})$ egyrészecskés potenciál jelenik meg. Ebben spinfüggés az $E_{\text{xc}}[\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}]$ kicserélődési-korrelációs tagon keresztül van. A teljes elektronsűrűséget a $\varrho(\mathbf{r}) = \varrho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \varrho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ összeg adja. Ha a két mennyiséget kivonjuk egymásból, akkor a spinsűrűséget számoljuk ki:

$$\varrho_s(\mathbf{r}) = \varrho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \varrho_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Ekkor az energia kifejezése a következő lesz:

$$E[\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}] = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{i\sigma} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}] - \sum_{\sigma} \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}]}{\delta \varrho_{\sigma}} \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

A feladatot most is önkonzisztensen oldjuk meg, külön a felfelé és külön a lefelé spinű esetekre.

Az energiát elvben már ki tudjuk számolni, de nem ismerjük az $E_{\text{xc}}[\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}]$ kicserélődési-korrelációs energiafunkcionál pontos alakját. Ennek a közelítésére sok módszer létezik.³ A legegyszerűbb a lokális (spin)sűrűség- vagy LDA (LSDA, ha spinpolarizált)-közelítés. Ha a rendszer $\varrho(\mathbf{r})$ sűrűsége lassan változik, akkor egy adott \mathbf{r} helyen, egy kicsiny $d\mathbf{r}$ tartományban a homogén elektrongáz kicserélődési-korrelációs energiáját használhatjuk az eredeti helyett. $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}$ -vel jelölve az egy elektronnra jutó kicserélődési-korrelációs energiát a homogén elektrongázban, a funkcionál alakja

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\varrho] = \int \varrho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}[\varrho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

³Ezekben a módszerekben szokás kettébontani a funkcionált egy kicserélődési (x) és egy korrelációs (c) tagra.

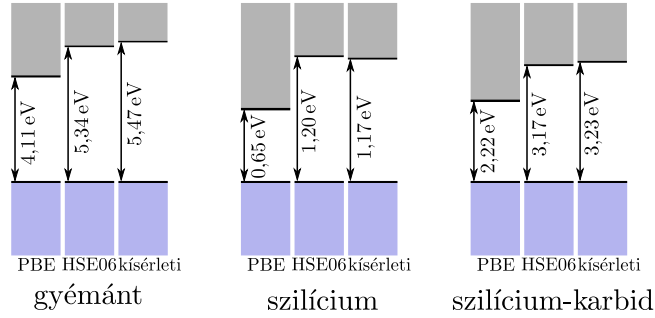
lesz. Spinpolarizált esetben pedig a funkcionált a

$$E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}[\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}] = \int \varrho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}[\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}] d\mathbf{r}$$

alakba írhatjuk. Ez a közelítés már nagyon jó eredményeket ad pl. kötéstávolságokra, rezgési frekvenciákra. Ha a sűrűség lokális értéke mellett annak gradiensét is figyelembe vesszük, akkor az általánosított gradiens módszerhez jutunk el, amivel már jobban meg tudunk közelíteni egyes kísérleti eredményeket (pl. képződési energia), mint LDA-módszerrel. A funkcionál ebben az esetben

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}] = \int f(\varrho_{\uparrow}; \varrho_{\downarrow}; \nabla \varrho_{\uparrow}; \nabla \varrho_{\downarrow}) d\mathbf{r}.$$

A kifejezésben található f függvényre számos közelítést találhatunk az irodalomban. Számításaim során az egyik legelterjedtebbet, a PBE-funkcionált [80] használtam. Ez a módszer féllokális tulajdonsága miatt félvezetőkre alulbecsüli a tiltott sáv szélességét (2.1. ábra). Ez komoly eltéréseket eredményezhet egy hiperfinom számításban is a kísérletben tapasztaltnál képest. E probléma megoldására javasoltak ún. hibrid funkcionálokat, amelyben a közelített kicserélődési tagot a Hartree–Fock-módszerben kapott nemlokális, egzakt Fock-kicserélődéssel kombinálják, a korrelációs tagot pedig szintén valamilyen módon közelítik. Az általam használt hibrid funkcionál a hatótávolságban szeparált HSE-funkcionál, ami a PBE-funkcionált alkalmazza [81]:



2.1. ábra. A PBE- és HSE06-funkcionálok által kapott tiltott sávok a kísérleti értékhez hasonlítva gyémántra, szilíciumra és szilícium-karbidra. Az alsó, világoskék sáv a vegyértéksáv, a felső, szürke a vezetési sáv.

$$E_{\text{xc}}^{\text{HSE}} = aE_{\text{x}}^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - a)E_{\text{x}}^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_{\text{x}}^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_{\text{c}}^{\text{PBE}}.$$

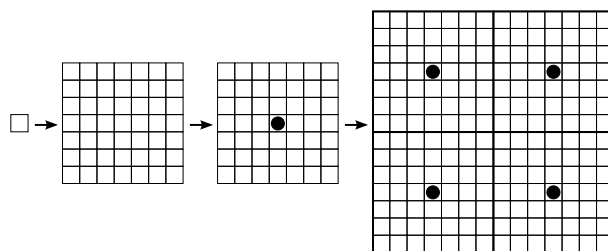
A kicserélődési tagokban árnyékolt Coulomb-kölcsönhatást használnak, amelyet az ω árnyékolási hossz reciprokával vesznek figyelembe. Ezzel rövid (SR) és hosszú (LR) hatótávolságú Coulomb-kölcsönhatást kapunk. Az a paraméter adja meg azt, hogy milyen

arányban keverjük össze a Fock-tagot a közelített kicserélődési taggal. Korábban megmutatták, hogy az optimális érték $a = 0,25$ [82], valamint $\omega = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ [83]. Az irodalom az ilyen paraméterekkel vett hibrid funkcionált HSE06-nak nevezi. Munkám során is ezeket az értékeket használtam. A 2.1. ábrán látható, hogy a HSE06-funkcionál pontosabb tiltott sávot ad, mint a PBE. Emellett az is megjegyzendő, hogy félvezetőkre a tiltott sáv mellett a sávban kialakuló szinteket is pontosabban kapjuk meg [84], ezért várhatóan a HSE06-funkcionállal pontosabb spinsűrűséget kapunk.

A kicserélődési-korrelációs funkcionál közelítésére nem törvényszerű, hogy a hibrid funkcionált kell alkalmazni. Az adott rendszertől is függ, hogy melyet érdemes használni, illetve attól is, hogy mit akarunk minél pontosabban kiszámolni, és nem végső soron, hogy mennyi idő alatt. Azt viszont határozottan állíthatjuk, hogy az egzakt kicserélődési tag miatt a hibrid funkcionál számítási időigénye sokkal nagyobb, mint pl. a PBE-funkcionálnak.

2.2. A szupercella-módszer

Elektronszerkezet-számításokhoz az adott kristályt modellezni kell. A tökéletes kristályok előállíthatók a bázisatomok és az elemi rácsvektorok felhasználásával az eltolási invariancia révén. Így egy végtelen, periodikus rendszert kapunk, amivel a Brillouin-zónabeli számításokat elvégezhetjük. Viszont, ha a rács hibát tartalmaz, az eltolási invariancia elvész. Ilyenkor elvben a hiba körül minden atomot külön-külön kellene számításba venni,



2.2. ábra. A szupercella-módszer. Az elemi cellát transzformáljuk a szupercellába, majd annak közepén a hibát elhelyezzük, végül periodikus határfeltételt alkalmazunk.

ami természetesen lehetetlen. A hibával rendelkező kristályt többféle módon is szokás modellezni, a legelterjedtebb a szupercella-módszer. Ebben a módszerben a tökéletes rács elemi cellájából felépítünk egy nagyobb cellát, a szupercellát, aminek a közepébe helyezzük a hibát. Ennek a szupercellának a nagysága akkora, hogy a hiba hatása a cella szélén már elhanyagolható. Ha a hiba állapotfüggvénye jól lokalizált, vagyis gyorsan le-

cseng a hibától távolodva, akkor a kisebb (~ 60 - 200 atomos) szupercellák megfelelőek (pl. NV-centrum). Ha viszont a hullámfüggvény kiterjedt, nagyobb méretű (több száz vagy ezer atomos) szupercellára van szükség a konvergens eredményekhez (pl. nitrogén donor SiC-ban). A széleffektusok elkerülésére a módszer periodikus határfeltételt alkalmaz. Tehát ez a szupercella lesz a hibával rendelkező kristály elemi cellája, és ezt ismételjük meg a térben (2.2. ábra) [77]. Ha az elemi rácsvektorokból mint oszlopvektorokból alkotott 3×3 -as mátrixot \mathbf{a} -val, a szupercella rácsvektoraiból alkotott 3×3 -as mátrixot \mathbf{A} -val és a kettő közötti transzformációs mátrixot \mathbf{T} -vel, akkor a szupercellát előállító összefüggés

$$A_{ij} = \sum_k T_{ik} a_{kj}.$$

A 3×3 -as, csak egész számokat tartalmazó transzformációs mátrix determinánsának abszolút értéke határozza meg azt, hogy hány-szorosára növeltük az eredeti elemi cellát, vagyis hogy hány atomot tartalmaz a szupercella.

A periodikus határfeltétel miatt a szupercellában levő hibák kölcsönhatnak, egyrészt mert a hullámfüggvények átfedhetnek, másrészt az elektromos töltésük révén (ha van). Ez abban nyilvánul meg, hogy a hibaszintek energiája függ attól, mekkora szupercellát használunk. Természetesen ez a kölcsönhatás kiküszöbölhető, ha minél nagyobb szupercellát készítünk. A nagyságot a számítógépes kapacitás limitálja. Töltött hibák esetén mindenképpen figyelembe kell venni a kölcsönhatásukat, ha pl. a hiba képződési energiáját vagy a betöltési szinteket⁴ akarjuk meghatározni. Erre léteznek különböző módszerek [85–87], de ennek meghatározása nem könnyű feladat, ez ma is intenzíven kutatott probléma.

2.3. A síkhullám bázis és a k-pontok választása

A feladatunk a (2.12) egyenletek megoldása önkonzisztens módon. Ehhez az egyrézecs-kés hullámfüggvényeket valamilyen függvényrendszerrel kifejtjük. Ez a bázisrendszer állhat lokalizált atomi hullámfüggvényekből vagy síkhullámokból. Esetünkben síkhullámot használunk, hiszen ez a periodikus rendszerekre érvényes Bloch-tételt teljesíti⁵, ami azt jelenti, hogy a hullámfüggvény alakja

$$\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

ahol \mathbf{k} a Brillouin-zónában értelmezett hullámszámvektorok, $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ rácperiodikus függvények és n a nem feltétlenül betöltött egyelektron-állapotokat jelöli. Ezeket a rácperio-

⁴lásd: 2.5. alfejezet

⁵Az atomi függvényekkel is érvényes marad a Bloch-tétel, csak a síkhullám a legegyszerűbb választás.

dikus függvényeket Fourier-sorba fejtük a reciprok rács \mathbf{G}_j vektorai szerint:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{n,j}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}_j \mathbf{r}}.$$

Ezzel az egyrészecskés hullámfüggvényeket a

$$\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{n,j}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_j) \mathbf{r}} \quad (2.14)$$

módon adjuk meg síkhullámokkal. Azt, hogy mennyi síkhullámot használunk, a kinetikus energia levágási értékkel (cutoff) tudjuk beállítani.

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_j|^2 \leq E_{\text{cutoff}}.$$

A síkhullámokkal kifejtett (2.14) alakot a (2.12) Kohn–Sham-egyenletekbe behelyettesítve, megszorozva balról $e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i) \mathbf{r}}$ -vel és integrálva a szupercella térfogatára, egy lineáris egyenletrendszert kapunk. A Brillouin-zóna minden lehetséges \mathbf{k} vektorára önkonzisztensen megoldva az egyenletrendszert, megadhatjuk a sajátérték-feladat teljes megoldását. Az ily módon kiszámolt $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ sajátértékek és a hozzájuk tartozó $c_{n,j}(\mathbf{k})$ együtthatók ismeretében bármilyen fizikai mennyiséget ki lehet számolni (pl. teljes energia, spinsűrűség). Ehhez viszont a Brillouin-zónában kell az adott $A(\mathbf{r})$ mennyiség átlagát meghatározni:

$$\langle A(\mathbf{r}) \rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{BZ}} \langle \varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \hat{A}(\mathbf{r}) | \varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}}) d\mathbf{k},$$

ahol V a szupercella térfogata, $f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}})$ az $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ elektronállapot betöltési száma. Ennek az integrálnak az elvégzésénél a gyakorlatban könnyebb a véges k -pontokra történő összegzés, mely pontokat valamekkora $\omega_{\mathbf{k}}$ súlyfaktorokkal vesszük figyelembe:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \longrightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}.$$

Erre legelterjedtebben a Monkhorst–Pack-féle módszer használatos [88]. A módszer a Brillouin-zónában egyenlő közönként elhelyezkedő $\mathbf{k} = u_{p_1} \mathbf{b}_1 + u_{p_2} \mathbf{b}_2 + u_{p_3} \mathbf{b}_3$ pontokat tekinti, melyekre

$$u_{p_i} = \frac{2p_i - q_{p_i} - 1}{2q_{p_i}}, \quad p_i = 1, 2, \dots, q_{p_i}.$$

q_{p_i} adja meg azt, hogy az egyes \mathbf{b}_i irányokban mennyi k -pontot használunk. Ezeket az értékeket megválasztva beszélünk $q_{p_1} \times q_{p_2} \times q_{p_3}$ -as Monkhorst–Pack-hálóról. Például a $2 \times 2 \times 2$ -es háló nyolc darab k -pontot használ fel a Brillouin-zónában, melyek a Γ -pont körül szimmetrikusan helyezkednek el. Az $1 \times 1 \times 1$ -es kiosztás a Γ -pontot jelenti. Ugyanakkor nem

szükséges az így meghatározott összes k -pontot felhasználni a számoláshoz. Ha egy adott k -pontot a szupercella szimmetriaművelete egy másik k -pontba viszi, akkor a kettő ekvivalens pont, elég csak az egyiket figyelembe venni. Azt a Brillouin-zónát, amely csak a szupercella szimmetriaműveleteivel egymásba nem vihető k -pontokat tartalmazza, nevezzük irreducibilis Brillouin-zónának. Tehát csak ebben a kisebb zónában kell a k -pontokat megadni. Az $\omega_{\mathbf{k}}$ súlyfaktorokat adott \mathbf{k} -ra az ekvivalens k -pontok és a teljes k -pontok számának hányadosa adja.

Minél nagyobb a szupercella a valós térben, annál kisebb a Brillouin-zóna a reciprok térben. Ezért a sok atomot (kb. 400-600) tartalmazó szupercellákban legtöbbször elegendő a Γ -pontos számolás, mivel ekkor a Brillouin-zóna több pontja is ebbe a pontba kerül. Viszont, ha a Γ -pontot el szeretnénk kerülni, akkor páros q_{p_i} számokat tartalmazó Monkhorst-Pack-hálót kell alkalmazni.

2.4. A projektorral kiegészített hullám módszer

A sokelektronos probléma megoldásához hátravan még az elektronok és a magok közötti kölcsönhatás kezelése. A probléma kezelésére általában a pseudopotenciálok használatosak, melyekben a törzsi elektronokat és a magot együtt egy effektív potenciálba képzeljük bele, és ebben mozognak a külső vegyértékelektronok, amelyeket pseudo-hullámfüggvények írnak le. Ezek a pseudo-hullámfüggvények egy bizonyos r_c levágási hosszban belül sima függvények, azon kívül pedig az eredeti vegyértékelektron-hullámfüggvények. A törzsi elektronok be vannak fagyasztva (frozen core), azaz ugyanaz a pseudopotenciál egy izolált atomra mint egy, a szilárdtestben levőre. Szilárdtestben az egyes atomi pseudopotenciálok összege adja a magoktól származó potenciált. Ez a módszer azonban nem mindig kielégítő. Ugyanis egyes fizikai jelenségek vizsgálatához elengedhetetlenül szükséges a törzsi elektronok hatása, amit ez a módszer nem tud figyelembe venni. Például a hiperfinom kölcsönhatás esetén a Fermi-féle kontakt tag az atommag helyén megtalálható elektronokra véges, azaz a mag helyén levő spinsűrűséget kell pontosan meghatározni. Kézenfekvő megoldás lenne a törzsi elektronokat is expliciten figyelembe venni atomra lokalizált hullámfüggvényekkel. Azonban a növekvő rendszámmal egyre több elektron kerül a rendszerbe, ami jelentősen megnöveli a számítás idejét. Ezért ilyen esetekben a projektorral kiegészített hullám (projector augmented wave, PAW) módszer [89,90] alkalmasabb, ami a pseudopotenciálok elvét használja fel, ugyanakkor rekonstruálja a mag körüli teljes elektronrendszert.

A módszer a $|\varphi\rangle$ teljes elektron hullámfüggvényt a $|\tilde{\varphi}\rangle$ pseudo-hullámfüggvényből adja

meg lineáris transzformációval: $|\varphi\rangle = \hat{T}|\tilde{\varphi}\rangle$. A pseudopotenciálhoz hasonlóan az atomok körül tekintünk egy r_c sugarú gömböt, melyen kívül megtartjuk a valódi $|\varphi\rangle$ hullámfüggvényeket síkhullám kifejtéssel, a gömbön belül pedig a $|\tilde{\varphi}\rangle$ pseudo-hullámfüggvényeket tekintjük, amelyeket atomra lokalizált $|\tilde{\phi}_i\rangle$ pseudo-hullámfüggvényekkel fejtjük ki: $|\tilde{\varphi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle$. Ezeket a pseudo-hullámfüggvényeket lecseréljük a transzformáció segítségével a törzsi teljes elektron hullámfüggvényekre, amelyeket a $|\phi_i\rangle$ teljes atomi hullámfüggvényekkel fejtjük ki: $|\varphi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$. A teljes és a pseudo atomi hullámfüggvények között is a lineáris transzformáció teremt kapcsolatot, $|\phi_i\rangle = \hat{T}|\tilde{\phi}_i\rangle$, ezért a két esetbeli kifejtési együtthatók azonosak. Az i index az $(n\ell m)$ kvantumszámokat és az egyes atomi pozíciókat jelöli. A transzformáció lineáris volta miatt az egyes kifejtési együtthatók egy meghatározott $|\tilde{p}_i\rangle$ projektorral adhatók meg: $c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi} \rangle$. Ebből és a kifejtésből következik, hogy $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$. A fentieket összefoglalva írhatjuk, hogy

$$|\varphi\rangle = |\tilde{\varphi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi} \rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi} \rangle. \quad (2.15)$$

$$|\varphi\rangle = |\tilde{\varphi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi} \rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi} \rangle$$

2.3. ábra. A PAW-módszer szemléltetése. A gömbök jelentik az atomok körüli tartományt, ahol a pseudo atomi hullámfüggvényeket (világos) a teljes atomi hullámfüggvényekre (kék) cseréljük. A gömbön kívül nincs változás, $\hat{T} = 1$.

Ezt a kifejezést szemlélteti a 2.3. ábra. A (2.15) egyenletből leolvashatjuk, hogy a transzformáció operátora:

$$\hat{T} = 1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i|. \quad (2.16)$$

A transzformáció a gömbön kívül változatlanul hagyja a hullámfüggvényt, hiszen ott $|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle$, azaz $|\tilde{\varphi}_i\rangle = |\varphi_i\rangle$. Bármilyen lokális \hat{A} operátor várható értékét a \hat{T} operátor transzformáltjával ki lehet számolni

$$\langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle = \langle \tilde{\varphi} | \hat{T}^\dagger \hat{A} \hat{T} | \tilde{\varphi} \rangle = \langle \tilde{\varphi} | \tilde{\hat{A}} | \tilde{\varphi} \rangle.$$

Ha a hullámfüggvény (2.15) alakját behelyettesítjük, a várható érték felírható az

$$A(\mathbf{r}) = \tilde{A}(\mathbf{r}) + A^1(\mathbf{r}) - \tilde{A}^1(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

alakban, ahol $A^1(\mathbf{r})$ és $\tilde{A}^1(\mathbf{r})$ az atomra centrált valódi és pseudo várható értékek. Ezek a gömbön kívül azonosak, a gömbön belül különböznek. Azaz a gömbön belül is meg lehet határozni a lokális fizikai mennyiségeket pl. az elektronsűrűséget, amiből pedig a spinsűrűséget⁶. A számításokhoz (akárcsak a pseudopotenciálok esetén) az egyes atomokra meg vannak adva az ún. PAW-projektorok, amelyek a $|\phi_i\rangle$, $|\tilde{\phi}_i\rangle$, $|\tilde{p}_i\rangle$ függvényekből állnak elő. Ezek a projektorok lokális vagy féllokális funkcionálra lettek kifejlesztve, és ezeket használjuk mind a PBE-, mind a HSE06-funkcionálhoz. Egy atomon belül különböző típusok léteznek attól függően, hogy a külső héjakon levő elektronok közül mennyit tekintünk vegyértékelektronnak.

A hiperfinom tenzor PAW-módszerbeli meghatározását a [91] alapján végezzük el. A spinsűrűséget (2.17) szerint adjuk meg:

$$\varrho_s(\mathbf{r}) = \tilde{\varrho}_s(\mathbf{r}) + \varrho_s^1(\mathbf{r}) - \tilde{\varrho}_s^1(\mathbf{r}),$$

ahol $\tilde{\varrho}_s(\mathbf{r})$ a pseudo-spinsűrűség, $\varrho_s^1(\mathbf{r})$ az atomra lokalizált spinsűrűség és $\tilde{\varrho}_s^1(\mathbf{r})$ az atomra lokalizált pseudo-spinsűrűség. Ezt behelyettesítve a Fermi-féle kontakt tagot megadó (1.3) és az anizotrop tagot megadó (1.4) egyenletekbe, akkor ezeket a tagokat is ki lehet fejezni (2.17)-hez hasonlóan. Először foglalkozzunk az izotrop taggal. A pseudo-spinsűrűséggel az integrálást elvégezve, az csak az \mathbf{R}_I -től függ. Ezt a tagot síkhullámokkal kifejtve adjuk meg:

$$\tilde{\varrho}_s(\mathbf{R}_I) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\varrho}_s(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}_I}. \quad (2.18)$$

Az atomra lokalizált spinsűrűséget radiális és gömbfüggvények szorzatából alkotott összeggel írjuk fel:

$$\varrho_s^1(\mathbf{r}) = \sum_{\ell, \mathbf{R}_I} \varrho_{s, \ell \mathbf{R}_I}^1(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|) Y_\ell. \quad (2.19)$$

Az ettől eredő Fermi-féle kontakt résztagnak az s típusú függvények ($\ell = 0$) szükségesek. A pontosabb számolás érdekében az integrálban a Dirac-delta helyett relativisztikus effektust figyelembe vevő kiszélesedett delta-függvényt használunk:

$$\delta_T(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{2}{r_T} \frac{1}{\left(1 + \frac{2r}{r_T}\right)^2},$$

ahol $r_T = Ze^2/(4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$ a rendszámmal szorzott klasszikus elektronsugár. Ezzel tulajdonképpen a mag helyén levő spinsűrűséget a mag körüli, r_T sugarú körben vett átlagaként

⁶Nem lokális mennyiségek esetén bonyolultabb összefüggés igaz. Noha sokszor találkozunk nem lokális mennyiségekkel mint pl. pseudopotenciál, Fock-tag, a gyakorlatban ezeket lokálissá lehet tenni, amelyekkel könnyebb számolni és jó közelítést kapunk.

számítjuk ki. Ennek megfelelően számoljuk ki az atomra lokalizált pszeudo-spinsűrűség járulékát a Fermi-féle kontakt tagban.

Az anizotrop tagot A_{ij}^{anizo} helyett az egyszerűség kedvéért jelöljük W_{ij} -vel. A spinsűrűségeknek megfelelő felbontás

$$W_{ij}(\mathbf{R}_I) = \widetilde{W}_{ij}(\mathbf{R}_I) + W_{ij}^1(\mathbf{R}_I) - \widetilde{W}_{ij}^1(\mathbf{R}_I)$$

alakú. A pszeudo-spinsűrűség (2.18) szerinti kifejtése miatt az ebből eredő első tagot a reciproktérbeli összeggel adjuk meg:

$$\widetilde{W}_{ij}(\mathbf{R}_I) = -4\pi \sum_{\mathbf{G}} \left(\frac{G_i G_j}{G^2} - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) \widetilde{\varrho}_s(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}_I}.$$

A $W_{ij}^1(\mathbf{R}_I)$ kifejezésében az atomra lokalizált valódi és pszeudo-spinsűrűségeket a (2.19) szerint az $\ell = 2$ -nek megfelelő függvényekkel fejtjük ki, mivel a hullámfüggvények p típusúak, így azok abszolút érték négyzete d típusú függvényeknek felelnek meg. Így az alábbi kifejezéseket kapjuk:

$$\begin{aligned} W_{xx}^1(\mathbf{R}_I) &= \sqrt{\frac{12\pi}{5}} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} D_{3z^2-r^2, \mathbf{R}_I}^1 + D_{x^2-y^2, \mathbf{R}_I}^1 \right), \\ W_{yy}^1(\mathbf{R}_I) &= \sqrt{\frac{12\pi}{5}} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} D_{3z^2-r^2, \mathbf{R}_I}^1 - D_{x^2-y^2, \mathbf{R}_I}^1 \right), \\ W_{zz}^1(\mathbf{R}_I) &= \sqrt{\frac{12\pi}{5}} \sqrt{\frac{4}{3}} D_{3z^2-r^2, \mathbf{R}_I}^1, \quad W_{xy}^1(\mathbf{R}_I) = \sqrt{\frac{12\pi}{5}} D_{xy, \mathbf{R}_I}^1, \\ W_{xz}^1(\mathbf{R}_I) &= \sqrt{\frac{12\pi}{5}} D_{xz, \mathbf{R}_I}^1, \quad W_{yz}^1(\mathbf{R}_I) = \sqrt{\frac{12\pi}{5}} D_{yz, \mathbf{R}_I}^1, \end{aligned}$$

ahol

$$D_{\ell \mathbf{R}_I}^1 = \int_{0+}^{r_c} \frac{\varrho_{s, \ell \mathbf{R}_I}^1(r)}{r^3} dr.$$

Ehhez hasonlóan határozzuk meg a $\widetilde{W}_{ij}^1(\mathbf{R}_I)$ -t, az atomra lokalizált pszeudo-spinsűrűség járulékát.

Látható, hogy ebben a módszerben a törzsi elektronok szintén be vannak fagyasztva, azaz ezen elektronok relaxációját nem veszi figyelembe. Ez legtöbbször jogos közelítés, de amint azt majd látni fogjuk, nem mindig ez a helyzet a hiperfinom kölcsönhatás vizsgálatánál. A törzselektronok a spinpolarizált vegyértékelektronok hatására szintén spinpolarizálttá válhatnak, aminek jelentős járuléka is lehet a Fermi-féle kontakt tagban. Az ebből eredő korrekció becsléséhez a Yazyev és munkatársai által megadott módszert követjük [92]. A mag helyén levő $\varrho_s(\mathbf{R}_I)$ spinsűrűséget eddig csak a vegyértékelektronoktól származtattuk. Ezt számítjuk ki sűrűségfüggvény-elmélettel. A Fermi-féle kontakt tagban ehhez a $\varrho_s^v(\mathbf{R}_I)$ spinsűrűséghez a törzselektronoktól származó $\varrho_s^c(\mathbf{R}_I)$ spinsűrűséget is

hozzá vesszük. Ezt a spinsűrűségét úgy határozzuk meg, hogy önkonzisztensen megoldjuk a törzselektronokra vonatkozó Kohn–Sham-egyenleteket a rögzített $\rho_s^v(\mathbf{R}_I)$ spinsűrűségű vegyértékelektronok potenciáljában (befagyasztott vegyértékelektronok közelítés). A $\rho_s^c(\mathbf{R}_I)$ spinsűrűségből az (1.3) egyenlettel számítjuk ki az ebből származó korrekciót a Fermi-féle kontakt-tagban.

A PAW-módszerrel meghatározott hiperfinom főértékek pontossága 0,1 MHz. Mivel a számolások során a törzskorrekció olykor 0,01 MHz nagyságrendű volt, ezért a későbbiekben a hiperfinom főértékeket ekkor két tizedesjegy pontosan adom meg, csupán jelezve, hogy a törzskorrekció ilyenkor nem nulla. Természetesen ekkora nagyságrendű korrekció nem ad lényeges változást a Fermi-féle kontakt tagban.

2.5. A betöltési szintek

A ponthibák illetve szennyeződések által létrehozott donor-, akceptornívók kísérleti megfigyelése alapvető a rendszer tulajdonságainak vizsgálatában. Ezek a betöltési szintek az adott centrum lehetséges töltésállapotai közötti átmeneteket foglalják magukba; megmutatják, hogy az adott töltésállapot mekkora energiával gerjeszthető egy másikból. A szintek kísérletileg pl. DLTS-méréssel határozhatók meg.

Egy adott rendszerre a betöltési szint a Fermi-energiának azon értéke, aminél két különböző töltésállapot képződési energiája azonos [5]. Azaz, ha ezt az energiát elérjük, akkor a rendszer töltése megváltozik, más lesz az ionizált állapota. Definíció szerint egy q töltésű, hibát tartalmazó rendszer képződési energiája

$$E_{\text{form}}(q) = E_{\text{tot}}(q) - E_{\text{tot}}^{\text{perf}} - \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + \Delta V), \quad (2.20)$$

ahol $E_{\text{tot}}(q)$ a hibával rendelkező, $E_{\text{tot}}^{\text{perf}}$ pedig a hibamentes rendszer szupercella-számolással kapott teljes energiája. Az n_i jelenti azt, hogy az i típusú atomból mennyit távolítottunk el ($n_i < 0$) vagy adtunk hozzá ($n_i > 0$) a hibamentes állapothoz képest. A μ_i az i atom kémiai potenciálja, azaz az egy atomra jutó energia abban a környezetben, amiben csak az az atom van. Pl. szénatomra úgy kapjuk meg, hogy kiszámoljuk a gyémántrács elemi cellájára a teljes energiát, majd azt elosztjuk kettővel. E_F a Fermi-szintet jelöli a VBM- vagy a CBM-hez képest, ΔV a már említett töltéskorrekció [85–87]. Ha egy q_1 és egy q_2 töltésű állapot képződési energiája azonos ($E_{\text{form}}(q_1) = E_{\text{form}}(q_2)$), akkor az előbbi egyenlet felhasználásával adódik a $(q_1|q_2)$ betöltési szint helye:

$$E_F = \frac{E_{\text{tot}}(q_2) - E_{\text{tot}}(q_1)}{q_1 - q_2} - \Delta V.$$

2.6. Az alkalmazott programok

A számítások elvégzéséhez a VASP 5.3.3 programcsomagot [93, 94] használtam. Az ebben a fejezetben leírt módszereket a kódba implementálták. A kód a különböző fizikai mennyiségek kiszámításán túl alkalmas a szupercella geometriájának optimalizálására is. Ehhez a konjugált gradiens (conjugate gradient) módszert alkalmaztam. A program egy adott atomkonfigurációra elvégzi az önkonzisztens számolást⁷, majd meghatározza az atomokra ható erőket. Ha ez az erő egy általunk megadott küszöbértéknél nagyobb, akkor új pozíciókat keres felhasználva az erők korábbi irányát és értékét, újra elvégzi az önkonzisztens számolást és kiszámítja az erőket. Ha az erő a küszöbérték alatt van minden atomra, akkor az optimalizáció véget ér. A módszer úgy mozdtja el az atomokat, hogy a rendszer teljes energiája csökkenjen.

A munkám kezdetén a hiperfinom tenzor számítása nem volt lehetséges a VASP kóddal. Ezért ehhez kezdetben a CPPAW kódot [95] használtam. Ez a program szintén síkhullám bázisú és PAW-módszert használ, de nem ismeri a hibrid funkcionálokat.

A dolgozatban szereplő geometriai elrendezések és spinsűrűség-ábrák elkészítéséhez a VMD programot [96] hívtam segítségül. A számolásokat hazai (a Wigner Fizikai Kutatóközpontban a csoportunk és más, NIIF által üzemeltetett) és külföldi (NSC, Svédország) szuperszámítógépeken hajtottam végre.

⁷Ezért az optimalizált geometria függ az alkalmazott kicserélődési-korrelációs funkcionáltól.

3. fejezet

Eredmények

Az előző fejezetekben tárgyalt elméleti és számítási leírások után rátérek saját kutatási eredményeim ismertetésére. A bevezetésben említettem, hogy a hiperfinom kölcsönhatás vizsgálata alapvető eszköz a félvezetőbeli ponthibák szerkezetének megismerésében, a hibák azonosításában valamint az elektronspin-magspin összefonódott állapotok lehetséges kialakulásának kiderítésében. Ehhez az kell, hogy a hiperfinom tenzort nagy pontossággal meg tudjuk határozni. Ezért elsőként a hiperfinom tenzor VASP-pal való számolásának általunk javasolt módszerét mutatom be. Ezt követően a nióbbiummal szennyezett 4H-SiC-ot vizsgálom összehasonlítva EPR-méréssel. Majd szintén 4H-SiC-ban a k helyről hiányzó szénatomtól származó hiperfinom eloszlással kapcsolatos munkámat írom le. Negyedikként a SiC-ban igen gyakori nitrogén donortól származó hiperfinom kölcsönhatást vizsgálom a legfontosabb SiC-típusokban. A fejezetet a 4H-SiC-beli, utóbbi időben nagy figyelmet kapott hibapár, a szénantihely-szénvakancia párról szóló eredményeim zárják.

3.1. A hiperfinom tenzor számítása

Munkám kezdetén a hiperfinom tenzor kiszámítását úgy végeztem, hogy először a rendszer geometriáját optimalizáltam VASP-pal, majd a szupercellában levő atomok hiperfinom tenzorjait számoltam ki a CPPAW kóddal. Miután a hiperfinom tenzor számítása bekerült a VASP-ba, megvizsgáltam, hogy kiemelkedően fontos illetve EPR-kísérletekből jól ismert félvezetőbeli ponthibákra milyen pontosan lehet reprodukálni a hiperfinom főértékeket. Ezen kívül érdekelt még az, hogy a törzselektronok spinpolarizációja elhanyagolható-e a hiperfinom tenzor számításánál. Hiszen, ha a vegyértékelektronok spinpolarizáltak, előfordulhat, hogy ennek hatására a törzselektronok is spinpolarizálódnak, ami véges járulékot eredményezhet a Fermi-féle kontakt tagban. Így először ezt vizsgálom meg.

3.1.1. A törzselektronok korrekciója

A törzselektronok spinpolarizációjából eredő járulék [92] alapján történő kiszámításához a kicserélődési-korrelációs funkcionált a könnyebb számítás céljából PBE-módszerrel közelítettük. A korrekció VASP kódbeli implementálását Martijn Marsman végezte. Az alkalmazott közelítés helyességét illetően néhány szerves gyökre és molekulára összehasonlítottam [92] eredményeit az általam kapottakkal. Hangsúlyozandó, hogy teljes összehasonlítást nem lehet végezni, mert ők pszeudopotenciált alkalmaztak síkhullám bázissal, és olyan általánosított gradiens módszert a kicserélődési-korrelációs funkcionálra, ami a VASP kódban nincs implementálva. A konklúziójuk az, hogy a törzselektronok spinpolarizációjából eredő korrekció a kísérleti illetve más, teljes elektron-módszerrel számolt izotrop hiperfinom főértéktől való eltérést kompenzálja. A számolásaik során a vizsgált szerkezeteket egy $12 \times 12 \times 12 \text{ \AA}^3$ méretű doboz közepébe helyezték, és 100 Ry ($\sim 1360 \text{ eV}$) kinetikus energia levágást állítottak be. A Γ -pontos számításaim során a gyököket illetve a molekulákat egy $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}^3$ méretű doboz közepébe raktam, ami elegendően nagy ahhoz, hogy a hullámfüggvények ne fedjenek át a periodikusan ismételt kockák között. Emellett 500 eV nagyságú levágást használtam, ami már konvergens spinsűrűséget eredményezett. A geometriai optimalizációt a PBE-funkcionállal készítettem el, a HSE06 hibrid funkcionállal megadott hiperfinom főértékekhez a PBE-vel optimalizált geometriát használtam¹.

A kapott eredményeket a 3.1. táblázat foglalja össze. A pszeudopotenciál módszerrel kapott PP PW eredmények az általam számolt PBE eredményekhez esnek közel, ezért a PBE-funkcionál alkalmasabb az összehasonlításra. A két számolásban a törzskorrekciók százalékos nagysága is közel azonos, tehát elmondhatom, hogy sikerült visszakapni az eredményüket a törzskorrekciót illetően. Megjegyzendő, hogy ez a korrekció egyes esetekben pl. ^{13}C izotópra eléri a kb. 50%-os nagyságot is. Ezen kívül a HSE hibrid funkcionál nagyon jó eredményeket a kísérleti eredményekkel összehasonlítva, ha a törzskorrekciót is beleszámoljuk.

Ezzel az ismerettel nekiláthatunk annak a kiderítésére, hogy hogyan érdemes eljárni, ha félvezetőbeli ponthibákra számoljuk ki a hiperfinom tenzort.

3.1.2. Félvezetőbeli ponthibák hiperfinom tenzora

A hiperfinom tenzor számításához olyan ponthibákat vizsgáltam, amelyek kiemelkedően fontos szerepet játszanak a mai kutatásokban, a jövőbeli elektronikai eszközök meg-

¹A későbbiekben majd látni fogjuk, hogy ennek a módszernek a hibája elhanyagolható.

3.1. táblázat. Az (1.3) szerint számolt Fermi-féle kontakt tagok MHz egységben néhány szerves gyökre, molekulára. A PP PW törzskorrekció nélküli és a PP PW+CSPC törzskorrekciót tartalmazó oszlopok értékei a pseudopotenciál módszerrel számolt eredmények [92] alapján. A PBE és a HSE oszlopok az általam számolt értékeket mutatják törzskorrekció nélkül a használt funkcionálnak megfelelően. Az A_{1c} kiegészítés a törzskorrekció figyelembevételét jelenti. A zárójelben szereplő szám a törzskorrekció százalékos relatív nagyságát mutatja a korrekció nélküli értékhez képest. A kísérleti eredményeket legjobban a HSE+ A_{1c} eset közelíti meg.

rendszer	izotóp	PP PW ¹	PP PW +CSPC ¹	PBE	PBE + A_{1c}	HSE	HSE + A_{1c}	kísérlet ²
CH ₃	¹ H	−65,3		−64,2		−72,0		−64,6
	¹³ C	186,1	74,3(60,1)	182,5	86,1(52,8)	198,1	101,9	107,4
C ₂ H ₃	¹ H	43,7		44,1		35,7		35,9
	¹ H	181,9		182,7		177,8		184,7
	¹ H	113,9		114,7		111,5		111,0
	¹³ C	−23,3	−11,5(50,6)	−20,1	−10,9(45,9)	−34,8	−21,5	−24,1
	¹³ C	395,1	297,1(24,8)	377,4	292,6(22,5)	407,3	318,5	301,5
H ₂ CN	¹ H	238,8		240,0		230,4		233,2
	¹³ C	−75,4	−61,9(17,8)	−70,6	−59,3(16,0)	−90,6	−74,6	−81,0
	¹⁴ N	59,1	11,8(80,1)	58,7	15,0(74,5)	70,4	24,1	26,1
HCO	¹ H	375,0		369,2		373,5		379,5
	¹³ C	454,0	411,1(9,4)	414,8	376,5(9,2)	429,0	389,0	375,3
	¹⁷ O	−64,5	−26,6(58,7)	−60,2	−18,9(68,5)	−73,8	−32,3	−42,3
FCO	¹⁹ F	1136,4	972,2(14,5)	1040,1	844,4(18,8)	1027,0	824,8	905,8
	¹³ C	851,7	822,8(3,4)	800,2	773,4(3,3)	828,4	799,1	803,2
	¹⁷ O	−71,5	−46,5(34,9)	−65,1	−36,7(43,7)	−70,3	−42,7	—
NO ₂	¹⁴ N	174,0	160,6(7,7)	163,0	149,1(8,5)	164,3	148,4	153,6
	¹⁷ O	−91,9	−51,8(43,6)	−84,9	−42,2(50,4)	−87,5	−43,4	−45,7-től −56,9-ig

¹ Referencia: [92].

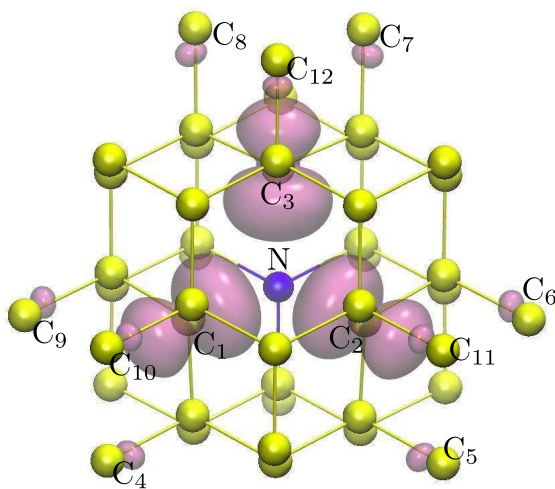
² Referencia: [97–106].

építésében, és olyanokat, amelyek EPR-mérésekben igen jól ismertek. Elsőként az NV[−] centrumra, majd a 4H-SiC-beli negatívan töltött kétféle szilícium vakanciára ($V_{\text{Si}}^-(h, k)$), aztán a szilíciumbeli negatívan töltött szubsztitúciós oxigénre (VO^-) illetve a semleges foszfor-vakancia párra (PV^0) elvégzett számolásokat mutatom be. A számítások során 512 atomos szupercellát használtam a gyémánt és a szilícium, valamint 576 atomos a 4H-

SiC esetén. Korábbi vizsgálatok [107–109] alapján elmondható, hogy ezek a ponthibák jól lokalizált állapotfüggvényekkel rendelkeznek, így ezek a szupercellaméretük megfelelőek. 420 eV kinetikus energia levágás kielégítő volt mindegyik esetben a konvergencia hiperfinom főértékek eléréséhez. A Γ -pontos k-pont mintavételezés legtöbbször elegendő volt, azonban a $2 \times 2 \times 2$ -es Monkhorst–Pack-háló alkalmazása szükséges volt azokban az esetekben, amikor a hibaállapot közel kerül a vezetési sáv aljához, ami a Brillouin-zóna határán van. Ekkor a szupercellával a Brillouin-zóna határa pontosan a Γ -pontba lapolódik, így a vezetési sáv állapotai és a hibaállapot keveredik, ami hibás eredményre vezethet. A hiperfinom tenzort PBE- és HSE06-funkcionállal egyaránt kiszámoltam. A geometriai optimalizációt PBE-vel végeztem addig, amíg az atomokra ható erők kisebbek nem lettek, mint $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$.

Negatívan töltött nitrogén–vakancia pár gyémántban (NV^-)

Ezt a jól ismert hibatípust az 1. fejezetben már bemutattam: a legfontosabb jelölt többek között a szilárdtestbeli kvantumbit megvalósításában. A spinsűrűség eloszlását a 3.1. ábra mutatja. A spinsűrűség jórészt a hibapárhoz legközelebbi szénatomokra lokalizáló-



3.1. ábra. A NV^- spinsűrűség eloszlása. A sárga atomok szénatomok, a kék atom a nitrogén. Számottevő spinsűrűség a megjelölt atomokon található.

dik, azaz ezekre az atomokra várunk jelentősebb hiperfinom főértéket. Ezeket tartalmazza a 3.2. táblázat. A hiba körüli szénatomokra PBE-funkcionállal elvégzett számítások a törzskorrekció nélkül meglepően közel vannak kísérletileg kapott eredményekhez, annak

3.2. táblázat. A hiperfinom tenzor PBE-vel és HSE06-tal számolt, valamint kísérleti főértékei MHz egységben a gyémántbeli NV^- -ra. A kísérleti értékek a [110] hivatkozásból származnak leszámítva a *-gal jelölt atomokat. Ezekre Junichi Isoya mérési eredményeit adtuk meg [111]. Az atomok számozását a 3.1. ábra mutatja. A főértékek az A_{1c} törzskorrekciókkal értendőek. A rendszert tekintve a kísérleti eredmények a HSE06-tal kapott értékekkel vannak jó egyezésben.

atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
N	PBE	-2,15	-2,15	-1,76	-0,05
	HSE06	-2,82	-2,82	-2,41	-0,03
	kísérlet	-2,70	-2,70	-2,14	—
C ₁ -C ₃	PBE	90,84	91,08	171,04	-28,80
	HSE06	113,96	114,11	198,38	-30,45
	kísérlet	120,3	120,3	199,7	—
C ₄ -C ₉ *	PBE	12,40	12,57	18,26	-1,70
	HSE06	12,70	12,82	18,51	-1,66
	kísérlet	13,14	13,40	18,61	—
C ₁₀ -C ₁₂ *	PBE	11,38	11,55	16,93	-1,61
	HSE06	11,50	11,64	16,95	-1,57
	kísérlet	12,00	11,76	16,96	—

ellenére, hogy ez a funkcionál természeténél fogva alulbecsüli a spinsűrűséget. A hibrid funkcionál jobban lokalizálja a hibaállapotokat, ezért adódnak nagyobb értékek a PBE esethez képest. Az is kiderül, hogy a hiba körüli C₁-C₃ szénatomok esetén a törzskorrekció jelentős, az izotrop Fermi-féle kontakt tagnak majdnem a 20%-a. A hibrid funkcionál erősebb állapotlokalizáltságát a törzskorrekció gyengíti. Ezért a HSE06-tal kapott eredményhez hozzáadva a törzskorrekciót, mindegyik atomra jól visszkapjuk a kísérleti értékeket. Jelen esetben PBE-funkcionál esetén a törzskorrekció elhanyagolása kompenzálja a hibaállapot lokalizáltságának a funkcionáltól eredő alulbecsülését, így kaptunk kiváló egyezést a mért értékekkel.

Mivel az optimalizálás után kialakult atomi konfiguráció függ attól, hogy milyen funkcionált használunk, felmerülhet a kérdés, hogy mekkora hatással van ez a geometriai effektus a hiperfinom főértékekre. Ezért a PBE-funkcionállal optimalizált geometriára HSE06-funkcionállal, valamint fordítva is kiszámoltam a hiperfinom főértékeket. Ha azo-

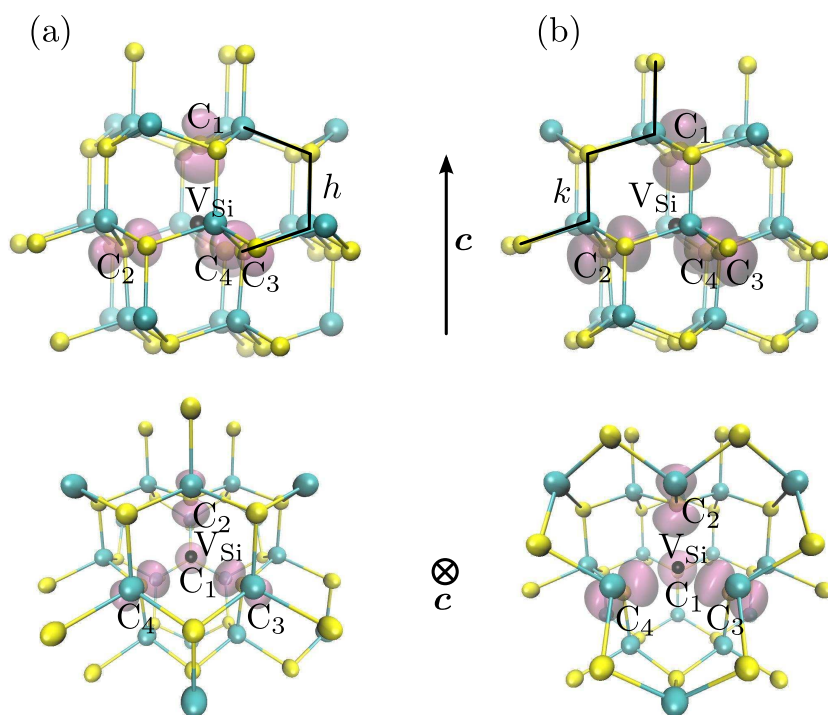
nos funkcionált használok a PBE-vel illetve a HSE06-tal optimalizált geometriákra a hiperfinom tenzor meghatározásához, akkor az eltérés legfeljebb 2-3%-os. Amint láttuk, a törzskorrekció ennél sokkal nagyobb is lehet. Ezért a spinsűrűség, és emiatt a hiperfinom főértékek megváltozása főként az alkalmazott funkcionál hatása. A geometriai hatás elhanyagolható, így a PBE-vel optimalizált geometrián HSE06-tal kiszámolt hiperfinom főértékek közel vannak ahhoz az értékekhez, amiket akkor kapunk, amikor a HSE06-tal optimalizált geometriára a HSE06-funkcionált használjuk. Ez felgyorsíthatja a számítást, mert ahogyan azt a 2. fejezetben említettem, a hibrid funkcionál használata sokkal lassabb folyamatot eredményez.

Negatívan töltött szilíciumvakancia 4H-SiC-ban ($V_{\text{Si}}^-(h, k)$)

Az NV-centrumnál látott elektronspin manipulációt a 4H-SiC-ban levő szilícium vakanciára is sikerült megfigyelni szobahőmérsékleten [22–24]. Ez az eredmény hatalmas előrelépés a spintronika vagy a kvantuminformatika területén, mert technológiailag könnyebben előállítható anyag is előtérbe került. Azonban erre a hibára vonatkozó hiperfinom szerkezet még nem teljesen tisztázott.

Ha a 4H-SiC-ból egy szilíciumatomot eltávolítunk, a lokális szimmetria T_d . Ha a T_d pontcsoport szimmetriaműveleteit alkalmazzuk a hiba körüli négy szénatomra, és megnézzük, hogy ezek a műveletek mennyi atomot hagynak helyben, akkor egy reducibilis ábrázolást kapunk. Ezt kiredukálva, a megjelenő energiaszintek a_1 és t_2 . Mivel a hiba negatívan töltött, ezért öt darab elektront kell elhelyezni ezekre a szintekre. Az a_1 szint teljesen, a t_2 szint három elektronnal töltődik be, ezért a Jahn–Teller-tétel értelmében a rendszer szimmetriája lecsökken C_{3v} -re. Ekkor a t_2 szint egy a_1 és egy e szintre hasad fel. Korábban megmutatták [112], hogy ez a két szint a tiltott sávban jelenik meg, és az a_1 szintre egy, az e -re két parallel spinű elektron kerül, azaz az alapállapot $S = 3/2$ spinű. A másik két elektron teljesen betölti az első a_1 szintet, ami a vegyértéksávban helyezkedik el.

A 4H-SiC szerkezetéből adódóan szilíciumvakanciát két, nem ekvivalens helyen is tudunk kelteni: a h és a k helyen. A kétféle konfiguráció EPR-mérésben nem egyértelműen elkülönített. Mindkét esetben a hiba körüli négy szénatomon találjuk a legnagyobb spinsűrűséget (3.2. ábra). Viszont a mi esetünkben mind PBE-, mind HSE06-funkcionállal ezekre a legközelebbi szénatomokra nagyobb hiperfinom főértékeket találunk $V_{\text{Si}}^-(h)$ -nál, mint $V_{\text{Si}}^-(k)$ -nál (3.3. táblázat). Így a [113] hivatkozásban talált „Si-vacancy (I)” EPR-centrumot $V_{\text{Si}}^-(k)$ -ként, a „Si-vacancy (II)” centrumot pedig $V_{\text{Si}}^-(h)$ -ként azonosítottuk, ellentétben a korábbi feltevessel.



3.2. ábra. Spinsűrűség eloszlás 4H-SiC-beli V_{Si}^- hibára (a) a h , (b) a k helyen oldal és alulnézetből. A sárga atomok szénatomok, a világoskékek szilíciumatomok. A fekete gömb a szilíciumvakancia helyét mutatja. Számottevő spinsűrűség a megjelölt atomokon található.

A 3.3. táblázat a vakancia körüli szénatomokon kívül a másodsomszéd szilíciumatomokon (Si_{NNN}) tapasztalt hiperfinom főértékeket is tartalmazza a kísérlettel való összehasonlítás végett. Megjegyzendő, hogy ezek közül három-három illetve hat egymással ekvivalens helyen van. Ezeknek az átlaga van feltüntetve. A relatív szórás 5%-nál nem több. Ha mindkét hibára PBE-funkcionált alkalmazunk, akkor a C_1 - C_4 atomokra törzskorrekció nélkül átlagosan kb. 20%-kal nagyobb, törzskorrekcióval átlagosan ugyanennyivel kisebb eredményt kapunk a kísérletihez képest. Ez azt mutatja, hogy PBE-funkcionállal kiszámolt spinsűrűség erre a ponthibára nem adhat pontos hiperfinom főértékeket. Hibrid funkcionál esetén a vegyértékelektronoktól származó spinsűrűség sokkal nagyobb, az állapotok erősebben lokalizáltak, ezért a hiperfinom főértékek akár 50%-kal nagyobbak is lehetnek a kísérleti értékhez viszonyítva. A törzskorrekció igen nagy járulékát (az izotrop tag $\sim 30\%$ -a) hozzáadva, csak így kapunk a kísérlettel elfogadható egyezést. Szilíciumatomokra a törzskorrekció elhanyagolható, a hibrid funkcionállal kapott értékek vannak jó egyezésben a kísérleti eredményekkel.

A spinsűrűség gyorsan lecseng, az a vakancia körül gyakorlatilag eltűnik. Ezért a V_{Si}

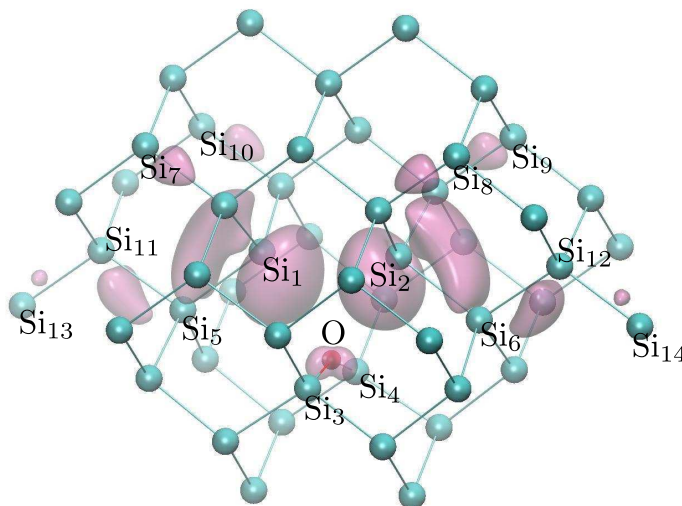
3.3. táblázat. A hiperfinom tenzor PBE-vel és HSE06-tal számolt, valamint kísérleti főértékei MHz egységben a 4H-SiC-beli $V_{\text{Si}}^-(h, k)$ hibára. A kísérleti értékek a [113] hivatkozásból származnak. Az atomok számozását a 3.2. ábra mutatja. A Si_{NNN} 12 darab szilíciumatomot jelöl, amelyek a vakancia másodszomszédjai. A főértékek az A_{1c} törzskorrekciókkal értendőek. A rendszert tekintve a kísérleti eredmények a HSE06-tal kapott értékekkel vannak jó egyezésben.

rendszer	atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
$V_{\text{Si}}^-(h)$	C_1	PBE	23,35	23,35	73,46	−18,73
		HSE06	32,31	32,31	85,30	−19,90
		kísérlet	33,8	33,9	80,1	—
	$\text{C}_2\text{-C}_4$	PBE	21,08	21,21	71,49	−18,75
		HSE06	30,15	30,25	83,89	−20,07
		kísérlet	31,2	31,4	75,8	—
	Si_{NNN}	PBE	5,33	6,07	6,11	0,01
		HSE06	7,19	7,76	8,09	−0,08
		kísérlet	8,4	8,4	8,4	—
$V_{\text{Si}}^-(k)$	C_1	PBE	23,56	23,56	72,15	−17,98
		HSE06	33,06	33,06	84,38	−19,08
		kísérlet	33,2	33,2	80,2	—
	$\text{C}_2\text{-C}_4$	PBE	18,11	18,29	68,33	−18,69
		HSE06	27,44	27,64	81,11	−20,03
		kísérlet	28,2	28,3	76,3	—
	Si_{NNN}	PBE	5,54	6,31	6,11	0,01
		HSE06	7,43	7,98	8,31	−0,09
		kísérlet	8,4	8,4	8,4	—

mint kvantumbit koherenciaidejét a szomszédos ^{13}C vagy ^{29}Si atomok várhatóan csak nagyon gyengén befolyásolják. További ^{13}C és ^{29}Si atomokon találtunk 1 MHz-nél nagyobb, de 10 MHz-nél kisebb hiperfinom állandókat, amelyek magspinjét a hiba elektronspinjével a hiperfinom kölcsönhatás révén összefonódott állapotba lehet hozni, ezáltal a magspint is lehet irányítani. Ezek az eredmények segíthetnek azonosítani a V_{Si} hibát a későbbi kísérletekben.

Negatívan töltött szubsztitúciós oxigén szilíciumban (VO^-)

A szilíciumban levő oxigén gyakori szennyeződés. Ez a hiba az egyik legelső, EPR-módszerrel jól megismert hiba [114], ezért kiváló alany a vizsgálathoz. Félrevezetően VO -nak szokás jelölni, noha itt csak egy szilíciumatomot cserélünk ki oxigénatomra. Az elnevezés onnan ered, hogy az oxigénatom nem marad az eredeti szilíciumatom helyén, hanem erősen eltávolodik két szomszédja felé (Si_3 és Si_4 a 3.3. ábrán), lógó kötések hagyva a másik két szilíciumatomtól (Si_1 és Si_2 a 3.3. ábrán). Ezért a hiba szimmetriája C_{2v} . A negatívan töltött hibát A-centrumnak nevezik az irodalomban. A korrelációs táblázat felhasználásával a C_{3v} szimmetriában megjelenő e szint C_{2v} -ben egy a_1 és egy b_2 szintre hasad fel. A három elektron (két lógó és a hozzáadott) ezekre a szintekre kerül, azaz a b_2 egyszeresen betöltött, így a hiba spinje $S = 1/2$. A két lógó elektron kovalens kötést létesít a szilíciumatomok között. A tiltott sávban az a_1 lefelé spinnel töltött szintje és a b_2 szint jelenik meg.



3.3. ábra. Spinsűrűség-eloszlás a VO^- hibára szilíciumban. A világoskék atomok szilíciumatomok, piros az oxigénatom. Számottevő spinsűrűség a megjelölt atomokon található.

A kiszámolt spinsűrűség-eloszlás a 3.3. ábrán látható. A kapott hiperfinom főértékeket a megjelölt atomokra a 3.4. táblázat foglalja össze. A PBE Γ -pontos eredmények jelentősen elmaradnak a kísérleti értékektől. Ez leginkább az oxigénatomra és a vele szomszédos Si_1 , Si_2 atomokra igaz. A hibás eredmény a PBE-funkcionál tulajdonságából ered, azaz, hogy a tiltott sáv szélességét alulbecsüli. Ez ahhoz vezet, hogy a b_2 szint a CBM-hez közel kerül. Mivel a szilícium esetén a vezetési sáv alja az X-pont közelében helyezkedik

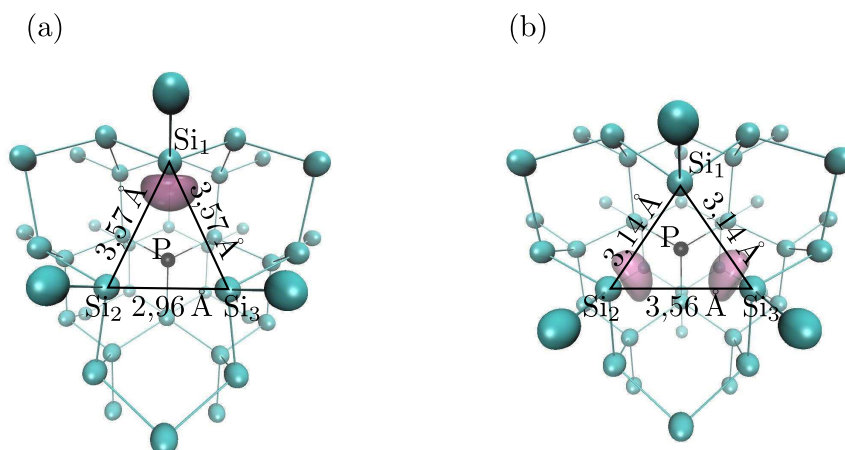
3.4. táblázat. A hiperfinom tenzor PBE-vel és HSE06-tal számolt, valamint kísérleti főértékei MHz egységben a szilíciumbeli VO^- hibára. A PBE_Γ a gamma-pontos számolással, a PBE_{MP} a $2 \times 2 \times 2$ -es Monkhorst-Pack-hálóval kapott eredmények. A kísérleti értékek a [114,115] hivatkozásból származnak. Az atomok számozását a 3.3. ábra mutatja. A főértékek az A_{1c} törzskorrekciókkal értendők. Az EPR-mérésben az előjelet nem lehetett meghatározni. A rendszert tekintve a kísérleti eredmények a HSE06-tal kapott értékekkel vannak jó egyezésben.

atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
O	PBE_Γ	2,12	2,98	3,88	0,74
	PBE_{MP}	4,55	5,90	-0,44	2,09
	HSE06	6,77	8,62	2,95	2,18
	kísérlet	4,36	5,59	1,00	—
Si_1, Si_2	PBE_Γ	-230,28	-232,22	-275,66	-1,65
	PBE_{MP}	-326,09	-328,91	-395,86	-2,23
	HSE06	-378,91	-383,15	-457,89	-2,80
	kísérlet	386,09	386,09	458,63	—
Si_5, Si_6	PBE_Γ	-13,10	-13,36	-21,83	0,11
	PBE_{MP}	-30,02	-31,14	-42,15	-0,07
	HSE06	-29,74	-31,53	-42,06	-0,11
	kísérlet	35,97	35,97	47,96	—
Si_7-Si_{10}	PBE_Γ	-9,08	-9,37	-12,89	-0,03
	PBE_{MP}	-12,36	-12,70	-18,73	0,02
	HSE06	-13,56	-14,20	-19,42	-0,10
	kísérlet	15,59	15,59	20,98	—
Si_{11}, Si_{12}	PBE_Γ	-5,98	-6,53	-10,92	0,04
	PBE_{MP}	-19,11	-19,92	-28,13	-0,01
	HSE06	-19,05	-20,50	-27,83	-0,07
	kísérlet	23,68	23,68	31,78	—
Si_{13}, Si_{14}	PBE_Γ	-19,37	-19,79	-22,37	-0,18
	PBE_{MP}	-15,97	-16,37	-20,54	-0,08
	HSE06	-17,08	-17,71	-21,85	-0,11
	kísérlet	15,59	15,59	20,98	—

el (Brillouin-zóna széle az 1.9. ábra szerint), ezért szupercella alkalmazásánál ez a pont a Γ -pontba lapolódik. Ezért Γ -pontos számolás esetén a hibaállapot és CBM állapotai erősen keverednek, ami miatt nem kapunk jó eredményeket. Ha kikerüljük a Γ -pontot egy $2 \times 2 \times 2$ -es Monkhorst–Pack-hálóval, akkor sokkal közelebb kerülünk a kísérleti eredményekhez. A törzskorrekció megváltozása a Γ -pontos esethez képest szintén a pontosabb spinsűrűségnek tudható be. HSE06-funkcionállal nagyobb a tiltott sáv, ezért a Γ -pontbeli számolás megfelelő. Valóban, ebben az esetben a b_2 szint 0,36 eV-tal alacsonyabban helyezkedik el, mint a CBM. A szilíciumatomokra ebben az esetben majdnem kiváló egyezést kapunk a kísérlettel. A törzskorrekció a hiba melletti Si_1 és Si_2 atomokra a legnagyobb, ugyan igen kevés hányada a főértékeknek, de hozzájuk adva a korrekciót, még közelebb jutunk a kísérleti értékekhez.

Semleges foszfor-vakancia pár szilíciumban (PV^0)

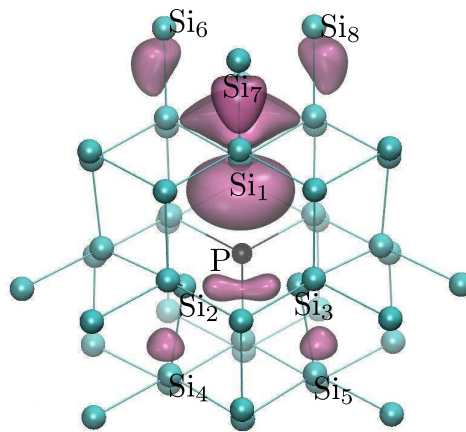
A foszfor-vakancia pár gyakori hiba a foszforral adagolt szilíciumban. A VO hibához hasonlóan a PV is EPR-mérésekből jól ismert hiba [116]. A semleges állapotát E-centrumnak nevezik. Szerkezete az NV-centruméval egyezik meg, de most a nitrogént foszforra, a szénatomokat pedig szilíciumra kell cserélni. A hiba szimmetriája C_{3v} , amiben, mint tudjuk, megjelenik két a_1 és egy e szint, melyek közül az egyik a_1 és az e a tiltott sávba esik. A foszfor három 3p elektronja kötést létesít három szilícium lógó kötéssel, így három



3.4. ábra. A kétféle C_{1h} szimmetria megvalósulása PV^0 esetén. Az (a) konfiguráció esetén egy, a (b) esetén két szilíciumatomon tapasztalható lényeges spinsűrűség. Az EPR-kísérlet szerint az (a) elrendezés az alacsonyabb energiájú.

elektront kell az említett szintekre elhelyezni. Tehát az a_1 teljesen betöltött, az e szinten

egyetlen elektron foglal helyet. A teljes spin ezért $S = 1/2$. A részleges betöltöttség miatt ez a szimmetria nem marad meg (Jahn–Teller-tétel), hanem az C_{1h} -ra torzul. Ezért a kétszeresen degenerált e szint a' és a'' szintekre hasad fel, az a_1 pedig a' -re. A C_{1h} szimmetria a 3.4. ábrának megfelelően kétféle módon jöhet létre. A három lógó kötéssel rendelkező szilíciumatom (Si_1 , Si_2 és Si_3) vagy (a) egy hosszabb szárú egyenlő szárú háromszög csúcspontjaiban, vagy (b) egy hosszabb alapú egyenlő szárú háromszög csúcspontjaiban helyezkedhetnek el. Erre a két geometriára eltérő hiperfinom szerkezet alakul ki, és az EPR-mérés szerint alacsony hőmérsékleten az (a) konfiguráció az energetikailag kedvező, ugyanis csak egyetlen Si atomon észleltek nagy hiperfinom főértéket. Ezzel szemben, ha PBE-funkcionált használunk, a Γ -pontban számolva csak a másik (b) geometriát kaphatjuk meg az optimalizáció során, és két szilíciumatomra kapunk nagy ($A_{xx} = -213,4$ MHz, $A_{yy} = -215,2$ MHz, $A_{zz} = -293,4$ MHz, $A_{1c} = -0,2$ MHz) hiperfinom főértékeket. Ezen kívül a foszforatomon elhanyagolható ($A_{xx} = 0,1$ MHz, $A_{yy} = 0,7$ MHz, $A_{zz} = -2,0$ MHz, $A_{1c} = -0,1$ MHz)² hiperfinom főértékek jelennek meg, ami ismét ellentétben áll a kísérleti eredménnyel (3.5. táblázat). Ezért ismét a funkcionál okolható, ugyanis a tiltott sávban kialakuló nívók közül a legmagasabban fekvő, egyszeresen betöltött a' közel esik a CBM-hez, ami pedig a VO^- hibával ellentétben nem csak alulbecsüli a spinsűrűséget és ezáltal a hiperfinom főértékeket, de azok helytelen eloszlását is adja meg. Ha kimozdulunk a



3.5. ábra. Spinsűrűség eloszlás a PV^0 hibára szilíciumban. A világoskék atomok szilíciumatomok, fekete a foszforatom. Számottevő spinsűrűség a megjelölt atomokon található.

Γ -pontból, és a hiperfinom tenzor számításához $2 \times 2 \times 2$ -es Monkhorst–Pack-hálót alkal-

²A törzskorrekció itt figyelembe van véve.

mazunk, akkor a kísérleti eredménynek megfelelő spinsűrűség-eloszlást észlelünk ugyan, de szilíciumra ismét alulbecsüljük azokat (3.5. táblázat). A spinsűrűség eloszlását a 3.5. ábrán láthatjuk. A hibrid funkcionál jobban lokalizált állapotokat ad, és vele a 3.4.(a)

3.5. táblázat. A hiperfinom tenzor PBE-vel és HSE06-tal számolt, valamint kísérleti főértékei MHz egységben a szilíciumbeli PV^0 hibára. A PBE_{MP} a $2 \times 2 \times 2$ -es Monkhorst–Pack-hálóval kapott eredmények. A kísérleti értékek a [116] hivatkozásból származnak. A Si_2 , Si_3 atomokra csak az izotrop ($A = -37,17$ MHz) tagot tudták meghatározni. Az anizotrop (B) tagot nem. A többi szilíciumatomtól származó jelet nem tudták elkülöníteni a kísérletben. Az atomok számozását a 3.5. ábra mutatja. A főértékek az A_{1c} törzskorrekciókkal értendők. Az EPR-mérésben az előjelet nem lehetett meghatározni. A rendszert tekintve a kísérleti eredmények a HSE06-tal kapott értékekkel vannak jó egyezésben.

atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
P	PBE_{MP}	25,28	25,38	29,90	0,18
	HSE06	30,04	30,67	35,52	0,29
	kísérlet	26,05	26,05	31,72	–
Si_1	PBE_{MP}	–244,11	–244,33	–388,58	1,47
	HSE06	–250,85	–251,35	–429,85	2,05
	kísérlet	295,26	295,26	449,94	–
Si_2, Si_3	PBE_{MP}	–33,60	–34,92	–40,69	–0,31
	HSE06	–24,94	–27,23	–31,53	–0,30
	kísérlet	$A - B$	$A - B$	$A + 2B$	–
Si_4 - Si_5	PBE_{MP}	–20,57	–20,89	–31,78	0,08
	HSE06	–18,24	–18,59	–28,37	0,05
	kísérlet	–	–	–	–
Si_6, Si_8	PBE_{MP}	–19,97	–20,61	–34,89	0,18
	HSE06	–23,57	–24,74	–38,80	–0,08
	kísérlet	–	–	–	–
Si_7	PBE_{MP}	–18,43	–19,03	–33,49	0,21
	HSE06	–22,85	–24,02	–38,44	–0,05
	kísérlet	–	–	–	–

ábrának megfelelő geometriát kapjuk meg. A Si_1 szilíciumatomra a kísérletihez közelebbi

értékeket kapunk, a törzskorrekció jelentős változást nem okoz. A foszforatomra PBE_{MP} módszerrel nagyon jó eredményeket találunk, a törzskorrekció kicsiny volta miatt szintén nem ad nagy járulékot, habár a szilíciummal ellentétben, itt javít az eredményen. A HSE06-funkcionál foszforra túlbecsüli a hiperfinom főértékeket, de még így is elfogadható az eredmény. A törzskorrekció ebben az esetben is elhanyagolhatóan kicsi.

3.1.3. Összefoglalás

3.6. táblázat. A számolt hiperfinom főértékek relatív eltérése a kísérleti eredményekhez képest százalékban megadva. A zárójelben feltüntetett számok az abszolút eltérést mutatják MHz-ben. A további részletek a szövegben találhatók.

rendszer	atom	PBE	PBE+A _{1c}	HSE	HSE+A _{1c}
NV ⁻	C ₁₋₃	-0,21(-0,31)	-19,84(-29,11)	17,60(25,83)	3,15(4,62)
V _{Si} ⁻ (h)	C ₁	19,32(9,52)	-18,70(-9,21)	41,83(20,61)	1,43(0,71)
	C ₂₋₄	22,85(10,54)	-17,79(-8,21)	47,76(22,03)	4,26(1,96)
V _{Si} ⁻ (k)	C ₁	18,15(8,87)	-18,64(-9,11)	41,71(20,38)	2,66(1,30)
	C ₂₋₄	21,08(9,33)	-21,14(-9,36)	47,80(21,16)	2,55(1,13)
VO ⁻	Si _{1,2}	-15,16(-62,21)	-14,62(-59,98)	-1,56(-6,42)	-0,88(-3,62)
PV ⁰	Si ₁	-15,28(-53,01)	-15,71(-54,48)	-9,83(-34,09)	-10,42(-36,14)
Átlag		7,25	-18,06	26,47	-0,51
Szórás		18,86	19,64	37,56	5,05

A kapott eredmények összegzése érdekében az egyes rendszerekre azokat az atomokat tekintjük, amelyekre a legnagyobb hiperfinom főértékek adódnak, hiszen ezek az értékek a legpontosabbak. Az egyszerűség kedvéért foglalkozunk a három főérték átlagával. A 3.6. táblázat a kísérleti átlagtól való relatív eltéréseket foglalja össze százalékban megadva. A negatív előjel arra utal, hogy a kísérleti értéknél kisebbet kapunk a számolással. Az *Átlag* sor az egyes módszerekkel kapott relatív értékek előjeles átlagát jelenti. Ennél az átlagnál megbízhatóbb a *Szórás* sor. Ebben az esetben a 0%-os eltérést tekintettük kiindulópontnak, ami a tökéletes egyezést jelenti. Ezért ezeket az értékeket úgy kaptuk, hogy a relatív értékek négyzetösszegét elosztottuk 6-tal és négyzetgyököt vontunk belőle (korrigált tapasztalati szórás). A táblázat alapján azt állíthatjuk, hogy a törzskorrekció a hiba közelében levő szénatomokra jelentős, és *a legjobb eredményt akkor érjük el a hiperfinom főértékek számolásában, ha a HSE06-funkcionált használjuk és a törzselektronok spinpolarizációjából származó járulékot is figyelembe vesszük.* Előfordulhat, hogy a

PBE-funkcionál már helyes értéket ad, ugyanis ekkor a törzskorrekció elhanyagolása és a hibaállapotok alulbecsülése kompenzálja egymást (pl. NV^-). Viszont ebben az esetben a hibrid funkcionál és a törzskorrekció együtt is nagyon jó pontosságú eredményt szolgáltat.

A dolgozat további részében vizsgált rendszerekre is megadom mind a PBE-, mind a HSE06-tal kiszámolt hiperfinom főértékeket, kivéve a szénantihely-szénvakancia esetét, amire csak hibrid funkcionállal végeztem el a számításokat. Ezek az értékek a törzskorrekciót tartalmazzák, amit szintén feltüntetek. Ezzel mutatom azt, hogy a többi esetben is a hibrid funkcionál és törzskorrekció együtt adja meg a legjobb eredményt.

A 3.1. alfejezet eredményeit a [T1] publikáció tartalmazza.

3.2. A nióbbiummal szennyezett SiC

3.2.1. Előzmények

SiC növesztésekor saját hibákon, pl. vakancián túl átmeneti fém (pl. titán, vanádium, tantál, nióbbium) szennyezések is megjelennek [3]. Ugyanis a növesztő reaktorban egyes részeket a nagy hőmérséklet miatt tűzálló anyaggal vesznek körbe, ami legtöbbször valamilyen átmeneti fém és szén illetve nitrogén vegyülete. A SiC-ban kialakuló szennyezések mély nivókat hoznak létre a tiltott sávban, amelyek csapdát jelentenek a többségi töltéshordozóknak. Ezért szükséges, hogy a kialakuló hibákat azonosítani és azok jelenlétét kontrollálni lehessen, ha a SiC-ot nagy teljesítményű illetve nagyfrekvenciájú elektronikában kívánjuk használni. Ehhez viszont fontos ismerni azt, hogy az adott átmeneti fém milyen helyre kerül a rácsban (szubsztitúciós vagy intersticiális), és milyen a hiba elektronszerkezete.

Képződési energia számításával korábban megmutatták, hogy SiC-ban egy M átmeneti fématom vagy a szilícium helyére (M_{Si}), vagy a szénvakancia-szilíciumvakancia párba kerül be aszimmetrikusan, a szilíciumhoz közelebb ($M_{Si}-V_C$) [117]. Ezt az elrendeződést aszimmetrikusan felhasadt vakanciának (ASV - asymmetric split vacancy) is nevezik. Ugyan- ebben a munkában azt jósolták, hogy a nióbbiumra a második eset valósul meg ($Nb_{Si}-V_C$), valamint hexagonális SiC típusokban ez a hiba csak a $h-h$ konfigurációban stabil. Azaz, ha a szilícium és a szén is a hexagonális helyről hiányzik. Ezt megerősítendő, összehasonlítottam a nióbbiummal szennyezett 4H- és 6H-SiC mintán készült EPR-spektrumot a 4H-SiC-ban levő semleges $Nb_{Si}(h)$ és $Nb_{Si}-V_C(hh)$ hibákra kiszámolt hiperfinom szerkezettel.

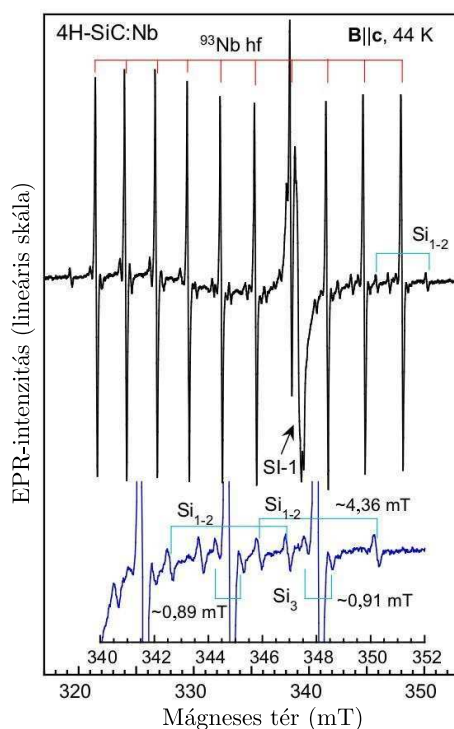
Az előző fejezetben már láttuk, hogy a szilíciumvakancia esetén a kialakuló szimmetria

C_{3v} és az e , a_1 szintek kerülnek a tiltott sávba. A nióbium atomot ($4d^45s$) behelyezve csak az e szint marad a tiltott sávban, amire egy elektront kell elhelyezni, mert a nióbiumtól származó öt elektron közül négy kötést létesít a szomszédos szénatomokkal. Azonban a részleges betöltés miatt a szimmetria C_{1h} -ra csökken, ezért az e szint egy a' és egy a'' szintekre hasad fel. Az elektron az alacsonyabban fekvő a'' szintre kerül. Tehát a hiba spinje $S = 1/2$. A kettős vakanciát tekintve a kezdeti szimmetria C_{3v} . Megvizsgálva, hogy a divakancia körüli 3-3 szén- illetve szilíciumatomok közül mennyi marad egy helyben, ha a csoport szimmetriaműveleteit végrehajtjuk, a kapott ábrázolás kiredukálása után azt kapjuk, hogy két a_1 és két e szint jön létre. A kettős vakanciától hat lógó kötés származik. Ha belekerül a nióbium, akkor még öt elektron kerül a rendszerbe, így összesen tizenegy elektront kell elhelyezni az említett négy szintre. A nióbium három elektronja kötést létesít három szénatommal, ezek kerülnek a két a_1 valamint az egyik e szintre. A maradék öt elektron közül kettő a már félig betöltött e -re kerül, teljesen betöltve azt, három elektron pedig a másik e szintre jut. A négy szint közül csak a részlegesen elfoglalt e van a tiltott sávban. De ez a szint most is felhasad egy a' és egy a'' szintekre, mert $C_{3v} \rightarrow C_{1h}$ szimmetriacsökkenés alakul ki. Két elektron teljesen betölti az a' szintet, míg a magasabb energiájú a'' szintre egy elektron jut. Így most is $S = 1/2$ a hiba spinje [117].

3.2.2. A hiperfinom szerkezet

A hiperfinom szerkezetet az említett két rendszerre elsőként a CPPAW kóddal számítottam ki, mert akkor a VASP-pal csak a geometriai optimalizációt lehetett elvégezni. Az optimalizációt 576 atomos szupercellán PBE-funkcionállal hajtottam végre a Γ -pontban, 420 eV nagyságú kinetikus energia levágás mellett 0,01 eV/Å nagyságú erőkritériumot beállítva. A hiperfinom tenzor számításához a CPPAW kódban 30 Ry (~ 410 eV) levágást állítottam be. Miután a VASP is alkalmassá vált a hiperfinom főértékek meghatározásához, azokat ezzel a kóddal is kiszámoltam a fent említett beállításokkal. A PBE-vel optimalizált geometrián HSE06-funkcionállal is leellenőriztem a hiperfinom főértékeket. A hiperfinom főértékre ez a közelítés a 3.1.2. alfejezetben az NV-centrumnál leírtak miatt jogos. Az EPR-méréseket és az ábrákat a csoportunkkal együttműködő, svédországi Linköping Egyetem kutatócsoportja készítette.

A nióbiummal szennyezett SiC minták EPR-spektrumában tíz azonos intenzitású vonalat találunk, melyek körül két pár gyenge hiperfinom jel is feltűnik. 4H-SiC esetén ezt mutatja a 3.6. ábra. Ezt a spektrumot az $I = 9/2$ spinű ^{93}Nb és az $S = 1/2$ elektronspin hiperfinom kölcsönhatása eredményezi. A kisebb intenzitású jelek közül a külső, a 3.6. ábrán a Si₁₋₂-vel jelölt vonalpár a fővonalhoz képesti relatív intenzitása 9-10%, míg a



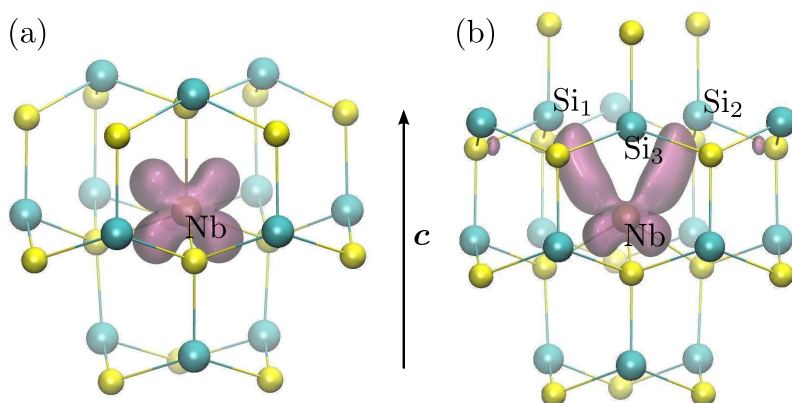
3.6. ábra. Nióbbiummal szennyezett 4H-SiC EPR-spektruma. A spektrum 44 K-en, c -tengely irányú mágneses térben készült. Az éles vonal a még nem azonosított SI-1 hiba vonala [118]. Alul a kinagyított részlet a nióbbiumtól származó tíz vonal körüli gyenge hiperfinom vonalpárokat mutatja, amelyek szilíciumatomoktól erednek. A mellettük szereplő számok a hiperfinom felhasadás nagyságát adják meg.

belső, ugyanezen az ábrán Si_3 -mal jelölt vonalpár relatív intenzitása 4-5%. A ^{29}Si izotóp ($I = 1/2$) természetbeli gyakorisága 4,68%. Ezért az erősebb jelpár egy ^{29}Si atomtól ered, ami két szimmetrikusan ekvivalens helyek egyikét foglalja el, a gyengébb pedig egy ^{29}Si atomtól származik. A mágneses tér forgatásával (esetünkben az $(11\bar{2}0)$ síkban a $\mathbf{B}||\mathbf{c}$ irányból a $\mathbf{B}\perp\mathbf{c}$ irányba) a hiperfinom felhasadás változásából következtetni lehetett arra, hogy a rendszer C_{1h} szimmetriával rendelkezik. Összességében mind a 4H- és 6H-SiC esetén a mért EPR-spektrum hasonló, mindkettőben az elektronspin nióbbiummal illetve két ekvivalens és egy harmadik szilíciumatommal való hiperfinom kölcsönhatása jelenik meg. 6H-SiC esetén a szilíciumatomokon csak a párhuzamos térbeállítás esetén volt jól mérhető jel, ezért ebben az esetben a főértékeket nem lehetett meghatározni. A kísérleti eredményeket a 3.7. táblázatban találjuk. A tenzor sajátvektorjai irányát a mérésekből a gyenge jelek miatt nem lehetett megmondani.

3.7. táblázat. A nióbbiumhoz kötődő EPR-centrum és a két hibatípus CPPAW-val számolt hiperfinom főértékei MHz egységben. θ illetve ϕ az A_{zz} komponenshez tartozó sajátvektor c -tengellyel illetve az $[11\bar{2}0]$ iránnyal bezárt szöge fokban megadva. Az előjeleket EPR-mérésekből nem lehetett megállapítani. $12\times\text{Si}$ 12 darab Si atomot jelöl, amelyeken (abszolút értékben) a feltüntetett értékeknél kisebb hiperfinom állandók adódtak. Az $\text{Nb}_{\text{Si}}\text{-V}_\text{C}$ esetére kapott eredmények állnak közelebb a kísérleti értékekhez.

rendszer	atom	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	ϕ	θ
Kísérlet						
4H-SiC	Nb	48,0	92,1	221,1	0	90
	Si_{1-2}	123	126	165		
	Si_3	24	30	51		
6H-SiC	Nb	50,7	92,6	218,8	0	90
Számolás						
$\text{Nb}_{\text{Si}}\text{-V}_\text{C}$	Nb	20,4	153,3	219,6	-1	89
	Si_{1-2}	-60,6	-63,3	-106,2		
	Si_3	21,6	21,9	26,4		
Nb_{Si}	Nb	185,9	216,9	115,7	66	63
	$12\times\text{Si}$	< 27	< 27	< 30		

Ahhoz, hogy megtudjuk, hogy az említett tulajdonságokkal bíró EPR-spektrum milyen hibától ered, meghatároztam a szóba jövő hibák hiperfinom szerkezetét. A CPPAW-val kapott eredményeket a 3.7. táblázat tartalmazza. Nb_{Si} esetén a nióbbiumtól származó egyetlen d elektron kerül az a'' szintre, ezért várhatóan a szomszédos atomokon a spinsűrűség kicsi. Valóban, a számítás szerint a legnagyobb hiperfinom főérték a nióbbium atomon van (3.7.(a) ábra). A második legnagyobb hiperfinom főérték (max. 30 MHz) 12 másodsomszéd szilíciumatomra kapható, ami mind értékben, mind atomszámban eltér a kísérletben látottaktól. Ezért az EPR-spektrum nem ettől a hibától származik. $\text{Nb}_{\text{Si}}\text{-V}_\text{C}$ hibánál a megmaradó elektron (Nb kötést létesít három C és két Si atommal) ez egyik szilíciumatomtól származik. A C_{1h} szimmetria miatt ez a lógó kötés nem azonos mértékben jelenik meg a szénvakancia körüli három Si atomon, hanem főként két ekvivalensen. Ezért két, a szénvakanciával szomszédos Si atommal erősebb hiperfinom kölcsönhatás várható, míg a harmadikkal gyengébb (3.7.(a) ábra). Ez az eset valósul meg az EPR-mérés és a



3.7. ábra. A spinsűrűség eloszlása (a) NbSi és (b) NbSi-V_C hibákra. Az (a) esetben a kékkel jelölt atomok a 12 darab másodsomszéd Si atomok. A gyenge kölcsönhatás miatt ezeken az atomokon nem látszik a spinsűrűség.

számolás szerint is. Habár a számolt hiperfinom főértékek csak nagyjából adják meg a kísérleti értékeket, viszont az A_{zz} -hez tartozó sajátvektorra kapott szögek egyezését, és a hiperfinom eloszlást is tekintve kijelenthetjük, hogy a mért EPR-spektrum az NbSi-V_C hibától ered. Továbbá az a tény, hogy csak egy nióbiumhoz köthető EPR-spektrum volt észrevehető, utal arra a korábbi megállapításra, hogy a hexagonális konfiguráció a legkedvezőbb. A kísérleti értékektől való eltérés azzal magyarázható, hogy az átmeneti fémek esetén a pályamomentumból származó hiperfinom kölcsönhatási tag nem elhanyagolható, a pontosabb értékekhez erre is szükség van.

A 4H-SiC-beli NbSi -re és NbSi-V_C -re VASP-pal is meghatároztam a hiperfinom főértékeket. A CPPAW kóddal számolt értékek esetén a nióbiumra használt PAW-projektornál a $4p^6$, a $4d^4$ és az $5s^1$ elektronok vegyértékelektronokként voltak kezelve. A VASP-pal ugyanezt a projektort használva a törzskorrekcióna hatalmas, a Fermi-féle kontakt tag többszöröse adódott. Ez amiatt lehetséges, mert a $4s^2$ elektronok nem tekinthetők törzsi elektronoknak. Ezért a nióbium esetén olyan PAW-projektort is használtam, amelyben ezek az elektronok is vegyértékelektronok. Az így kapott értékeket mutatja a 3.8. táblázat. A számolt adatok – pályamomentumból eredő hiperfinom kölcsönhatás elhanyagolása miatt – így is eltérnek a kísérleti főértékektől. Azonban a VASP-pal a szilíciumatomokra kapott hiperfinom eloszlás egyezik a CPPAW kóddal kapottal, azaz most is ugyanazt a következtetést lehet levonni: a mért EPR-spektrum az NbSi-V_C -től származik.

A nióbiumra tapasztalt eltérés abból is származhat, hogy a nióbiumatomra megadott PAW-projektor nem volt konvergens a hiperfinom állandót tekintve. Ugyanis megvizs-

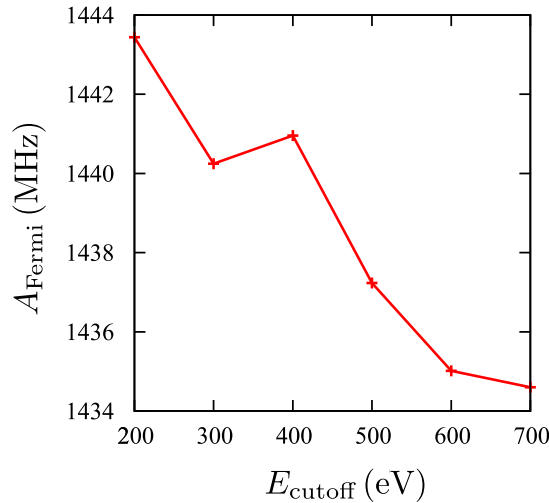
3.8. táblázat. A VASP-pal számolt és a kísérleti hiperfinom főértékek MHz egységben. Nióbium esetén a főértékek az A_{1c} törzskorrekció nélkül értendők. A szögek fokban vannak megadva. A pontosabb egyezéshez további vizsgálat szükséges, de az határozottan állítható, hogy az EPR-spektrum az $Nb_{Si}-V_C$ hibától ered.

rendszer	atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}	ϕ	θ
Nb_{Si}	Nb	PBE	54,9	103,7	-116,7	-29,2	90	53
		HSE06	-12,7	-13,2	-241,4	-36,2		
	$12 \times Si$	PBE	< 49	< 49	< 55	< 0,5		
		HSE06	< 37	< 37	< 43	< 0,5		
$Nb_{Si}-V_C$	Nb	PBE	22,7	-90,5	101,6	-18,4	0	90
		HSE06	31,8	-87,5	127,2	-19,7	0	90
		kísérlet	48,0	92,1	221,1	—	0	90
	Si_{1-2}	PBE	-59,4	-61,6	-105,1	0,5		
		HSE06	-58,0	-61,4	-109,4	-0,2		
		kísérlet	123	126	165	—		
	Si_3	PBE	22,1	22,4	26,6	0,1		
		HSE06	31,0	31,1	37,6	0,3		
		kísérlet	24	30	51	—		

gáltam azt, hogy egy $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ kocka közepére helyezett Nb atomra kapott Fermi-féle kontakt tag konvergál-e, ha növelem a kinetikus energia levágást 200 eV-tól 700 eV-ig 100 eV-ként. 800 eV esetén a program már nem tudta végrehajtani a számolást. A 3.8. ábrán látható, hogy nem sikerült a konvergenciát elérni, így elképzelhető, hogy az eltérésekhez ennek is köze van. Átmeneti fémek esetén a pontosabb eredményekhez további vizsgálatok szükségesek. Hangsúlyozandó azonban, hogy habár a kísérleti és az elméleti hiperfinom főértékek nincsenek teljes egyezésben, esetünkben a hiperfinom kölcsönhatás eloszlásának ismerete elegendő volt a hiba azonosítására.

3.2.3. Összefoglalás

A nióbiummal szennyezett 4H- és 6H-SiC mintákon végzett EPR-mérés szerint a két típus egymáshoz hasonló spektrumot ad. Két ekvivalens szilíciumatommal erős, anizotrop, egy harmadikkal pedig gyengébb hiperfinom kölcsönhatás figyelhető meg. Összehasonlítva



3.8. ábra. A Fermi-féle kontakt tag változása a kinetikus energia levágása függvényében egy kockába zárt nióbbium atomra.

a mért hiperfinom szerkezetet a 4H-SiC-beli semleges Nb_{Si} és $\text{Nb}_{\text{Si}}\text{-V}_{\text{C}}$ hibákra kiszámoltattal, egyértelműen megállapítható, hogy a spektrum az $\text{Nb}_{\text{Si}}\text{-V}_{\text{C}}$ -től származik. Mivel csak egyetlen nióbbiummal kapcsolatos spektrumot találtunk, ezért megerősíthetem azt a korábbi állítást, hogy az $\text{Nb}_{\text{Si}}\text{-V}_{\text{C}}$ hiba a h - h konfigurációban a legstabilabb.

A 3.2. alfejezet eredményeit a [T2] publikáció tartalmazza.

3.3. Szénvakancia 4H-SiC-ban

3.3.1. Előzmények

A SiC nagy teljesítményű illetve nagy feszültségű elektronikai eszközként való felhasználásához az szükséges, hogy a bennük levő töltéshordozók élettartama hosszú legyen ($5 \mu\text{s}$ már megfelelő lehet). Azonban ez még nagy tisztaságú SiC-ban is rövid (kisebb, mint $2 \mu\text{s}$). Különböző tanulmányok [8–12] DLTS-mérésekkel arra a konklúzióra jutottak, hogy az n típusú SiC-ban az alacsony élettartamért főként a Z_1/Z_2 jelzésű mély nívójú elektroncsapda a felelős. Ez a Z_1/Z_2 hiba igen hatásos elektroncsapda, ugyanis energetikailag kedvezőbb az, ha egy elektron helyett kettőt fog be [119]. Az irodalom ezt negatív- U tulajdonságnak nevezi [120]. Az optimális működéshez szükséges élettartam elérése érdekében a mély nívójú hibák koncentrációját szabályozni kell. Ezért fontos ismerni azt, hogy ezek a csapdák milyen hibáktól erednek. Alacsony energiájú (kisebb, mint 250 keV) elektronokkal besugárzott SiC-on végzett DLTS-módszeren alapuló kutatások azt sugall-

ják, hogy a Z_1/Z_2 hiba a szénvakanciához köthető [121, 122]. Ugyanis ekkora energiájú besugárzáskor az elektronok főleg szénatomokat löknek ki, így a szén alrácsban hibahelyek jönnek létre [123]. Emellett az, hogy a Z_1/Z_2 -centrum koncentrációja jelentősen csökken szénimplantációval és azt követő hőkezeléssel [124, 125] vagy termikus oxidációval [126], megerősíti azt a feltevést, hogy a centrum a szénvakanciához kapcsolódik.

A DLTS-méréssel nem nyerünk közvetlen információt a hiba szerkezetéről. Ennek a pontos megismerésében rendkívül hatásos eszköz az EPR-mérés és az *ab initio* számolás. Korábbi számításokból azt találták, hogy a szénvakancia (V_C) SiC-ban alacsony képződési energiával rendelkezik (4-5 eV), ezért gyakori hiba [127, 128]. Továbbá, hogy a V_C lehetséges töltésállapotai közül a kétszeresen negatívól ($2-$) a kétszeresen pozitívig ($2+$) terjedő állapotok vannak a tiltott sávban [127–129].

Korábbi EPR-méréssel [130], illetve EPR-mérés és *ab initio* számolás segítségével [131–133] a 4H- és 6H-SiC-beli pozitívan töltött $V_C^+(h, k)$ hibát már azonosították. A negatívan töltött V_C^- hiba esetén csak a hexagonális helyettesítést ($V_C^-(h)$) sikerült megtalálni az n típusú 4H-SiC-ban: Umeda és munkatársai EPR-méréssel és számolással együttesen a 850°C-on nagy energiájú elektronokkal (2 MeV) besugárzott mintában [134], illetve Carlsson és munkatársai EPR- és DLTS-mérés alapján nitrogénnel kis koncentrációban szennyezett ($\sim 10^{14}$ 1/cm³), 200 keV energiájú elektronokkal besugárzott mintában [135]. Viszont a negatívan töltött kvázi-köbös helyettesítést ($V_C^-(k)$) még nem azonosították.

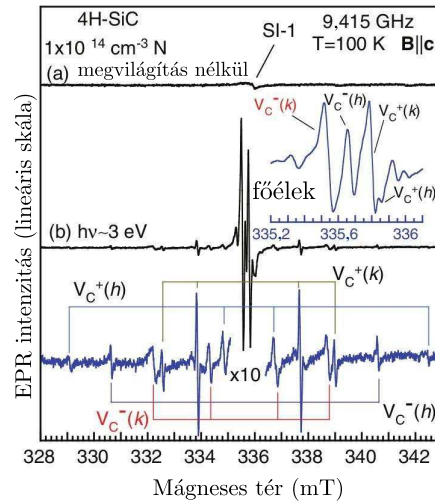
Míg DLTS-módszerrel a Z_1/Z_2 -centrumról csak annyit lehetett megállapítani, hogy az a szénvakanciához kapcsolódik, addig Son és munkatársai [136] pontosabb kijelentést tudtak tenni. Az általuk EPR-méréssel meghatározott és DLTS-méréssel [137] illetve *ab initio* számolással [129] kapott betöltési szintek hasonlósága miatt a Z_1/Z_2 -centrumot a V_C^{2-} -nak tulajdonították. Ennek ellenére a V_C esetén a negatív- U tulajdonság még nem volt teljesen tisztázott. Számítások ezt a tulajdonságot vagy nem is jósolják [128], vagy csak a köbös helyettesítés esetén ($V_C(k)$) várják [129]. A bizonytalanságot a töltéskorrekció pontos számításának a hiánya okozza. Ezen kívül az Umeda és munkatársai [134] valamint a Carlsson és munkatársai [135] által végzett kísérletek sem mutattak egyértelmű negatív- U tulajdonságot.

Son és munkatársai észrevették, hogy a nitrogénnel erősen szennyezett ($\sim 10^{17}$ 1/cm³), n típusú 4H-SiC-on 200 keV-os elektronbesugárzás után mért EPR-spektrumban a $V_C^-(h)$ -tól és egy ismeretlen eredetű hibától eredő jel volt a domináns [136]. Azonban pontos azonosítást nem tudtak elvégezni, csupán a $V_C^-(h)$ és az új spektrum hiperfinom felhasadásának hasonlóságából feltételezték, hogy a $V_C^-(k)$ -val van dolguk. A vizsgálódást az is akadályozta, hogy a mintát csak az egyik oldalon sugározták be, ezért a másik oldaltól ere-

dó nitrogén EPR-jel túlságosan erős volt. Az itt talált új spektrum azonosításának és hőmérsékletfüggésének vizsgálata céljából nitrogénnel szennyezett, mindkét oldalon 250 keV energiájú elektronokkal besugárzott 4H-SiC minták EPR-spektrumát hasonlítottam össze a $V_C^-(k)$ -ra számolt hiperfinom főértékekkel. Továbbá a negatív- U tulajdonságot is megvizsgáltam a betöltési szintek összehasonlításával. Az EPR-méréseket ismét a linköpingi csoport végezte el.

3.3.2. A hiperfinom szerkezet és az EPR-mérés

Alacsony koncentrációban ($\sim 10^{14}$ 1/cm³) nitrogént tartalmazó mintán 100 K-en mért spektrumban csak a SI-1 hiba [118] jelenik meg gyengén. Ha fénnel megvilágítjuk a mintát, akkor $h\nu \sim 1,8$ eV energiájú fotonokkal más EPR-vonalak is feltűnnek (3.9. ábra). Ez a foto-EPR módszer, amivel EPR-inaktív ($S = 0$ spinű) ponthibákat ionizálhatunk, és olyan töltöttségi állapotot kapunk, ami már paramágneses. A vonalak intenzitása $h\nu \sim$

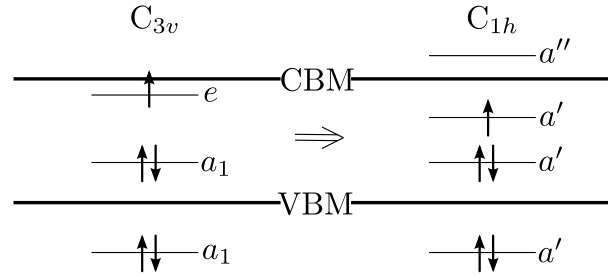


3.9. ábra. Nitrogénnel gyengén szennyezett, n típusú 4H-SiC minta EPR-spektruma 100 K-en. (a) Megvilágítás nélkül csak a SI-1 vonal vehető észre. (b) Megvilágítás hatására megjelennek a V_C hibától származó jelek. Mellette a főélek, míg legalul a hiperfinom szerkezet tízszeres nagyításban látható.

3 eV nagyságú foton energia esetén a legnagyobb. Korábbi adatok alapján ezek a $V_C^+(h)$, $V_C^+(k)$ [131] és a $V_C^-(h)$ [134] hibákhoz köthetők. Ezek mellett egy új jel is észrevehető, amit $V_C^-(k)$ -val jelölünk. Ugyanis amiatt, hogy a vonalak közül kettő a $V_C^+(h, k)$ -tól, egy pedig $V_C^-(h)$ -tól származik, kézenfekvő gondolat, hogy az ismeretlen vonal a $V_C^-(k)$ -tól ered. Ezért VASP-pal ennek a hibának a hiperfinom szerkezetét vizsgáltam meg.

A szupercella 576 atomot tartalmazott, a kinetikus energia levágási nagysága 420 eV volt, amivel konvergens spinűréséget kaptam. Mind a PBE-, és a HSE06-funkcionállal elvégeztem a geometriai optimalizációt valamint a hiperfinom főértékek kiszámolását. PBE esetén a Brillouin-zóna Γ -pontos mintavételezésén túl a $2 \times 2 \times 2$ -es Monkhorst–Pack-hálót is alkalmaztam, mert a CBM (a Brillouin-zóna M-pontja, ami az 1.17. ábra szerint a zóna szélén van) állapotok belelapolódnak a Γ -pontba, ami – a PV^- -hoz hasonlóan – más eredményhez vezethet. HSE06 esetén a Γ -pontos számolás elegendő. A geometriai optimalizáció erőkritériuma 0,01 eV/Å volt.

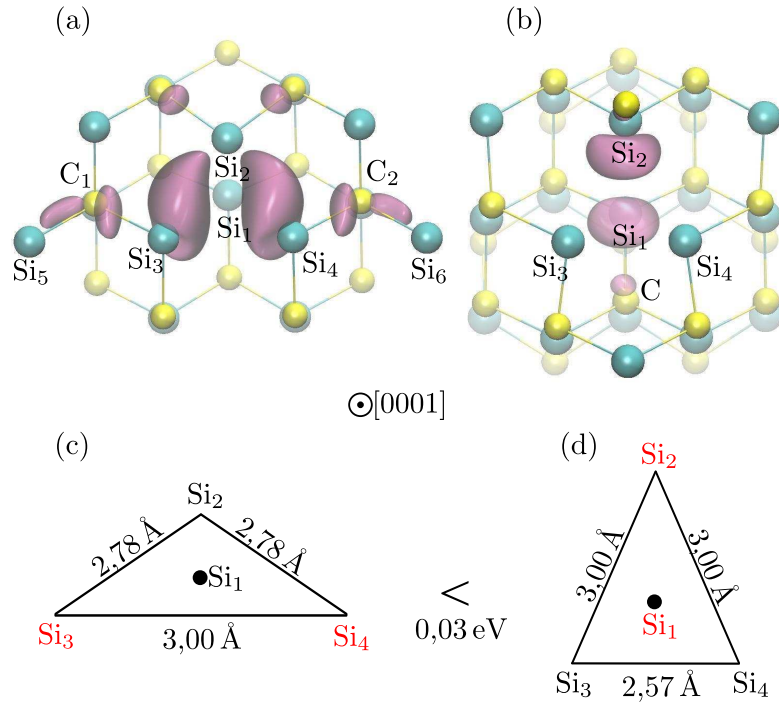
A 3.1. fejezetben levő V_{Si} esete alapján belátható, hogy a 4H-SiC-beli szénvakancia C_{3v} szimmetriával rendelkezik. Ekkor két a_1 és egy e szint jelenik meg a hiba miatt. A



3.10. ábra. A kialakuló hibaszintek a $V_C^-(k)$ hibára a Jahn–Teller-torzulás előtt (C_{3v}) és után (C_{1h}). A számolás szerint a felhasadt a'' magasabb energiájú, mint az a' , valamint a legalsó a' a vegyértéksávba esik.

szinteket a lógó kötések és a járulékos elektronok töltik be. A negatívan töltött esetben öt elektron kerül a szintekre, kettő-kettő ellentett spinnel az a_1 szintekre, egy pedig az e -re, az eredő spin $S = 1/2$. Mivel az e szint egyszeresen van betöltve, a rendszerben Jahn–Teller-torzulás lép fel. A C_{3v} szimmetria C_{1h} -ra csökken, az e szint egy a' és egy a'' szintre, az a_1 pedig a' -re hasad fel (3.10. ábra). A számolás azt mutatja, hogy kétféle C_{1h} szimmetria alakulhat ki, amelyek merőben eltérő spinsűrűség és így eltérő hiperfinom eloszlást mutatnak³. Ezt mutatja a 3.11.(a)-(d) ábra. A stabilnak nevezett elrendezésben a szilíciumatomok alkotta egyenlő szárú háromszög alapja hosszabb, mint a szára (3.11.(c) ábra). A legnagyobb spinsűrűség az alapok két ekvivalens szilíciumatomjain található (Si_{3-4} a 3.11.(a) ábrán). Ezzel szemben a másik, metastabil geometriában a háromszög alapja rövidebb, mint a szára (3.11.(d) ábra). A spinsűrűség is máshová lokalizálódik, a c -tengelyen (Si_1) és a csúcsban levő (Si_2) szilíciumatomokra, melyek nem ekvivalensek (3.11.(b) ábra). Ha PBE-funkcionállal végezzük el a számolást a Γ -pontban, akkor csak

³Hasonló jelenség a PV^- hibánál is fellépett.



3.11. ábra. A spinsűrűség eloszlása (a) stabil és (b) metastabil konfigurációkra. A vakancia körüli szilíciumatomok közötti távolságok (c) a stabil és (d) a metastabil esetben. A pirossal ábrázolt szilíciumatomokon van nagy spinsűrűség. A $[0001]$ a c -tengely irányát jelöli. A két állapot energiája között 0,03 eV az eltérés.

a metastabil állapotot kaphatjuk meg. Ez a már említett túl keskeny tiltott sáv miatt van, mert most is keverednek a CBM állapotai a viszonylag sekély akceptor állapottal. Ha viszont kikerüljük a Γ -pontot $2 \times 2 \times 2$ -es hálóval, akkor a stabil geometriát kapjuk eredményül. Hibrid funkcionállal Γ -pontban számolva mindkét konfigurációt elérhetjük. Mindkét funkcionállal a két elrendeződés közötti energiakülönbségre 0,03 eV adódott. A szilíciumatomokon kívül a spinsűrűség a metastabil geometriában egy (C), a stabil geometriában két, ekvivalens helyen levő szénatomra (C_{1-2}) is lokalizálódik. A hiperfinom főértékeket a megjelölt atomokra a 3.9. táblázat foglalja össze.

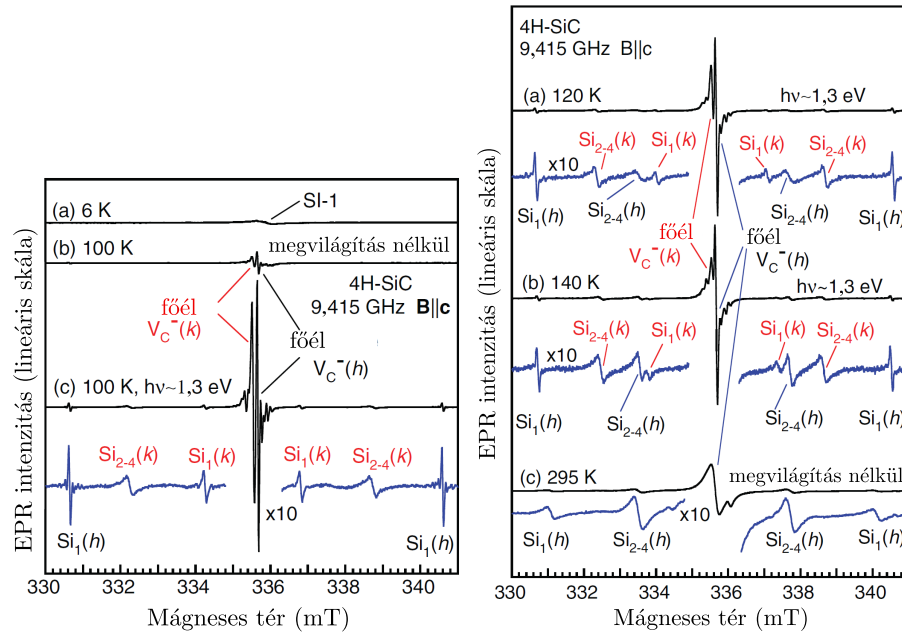
Annak kiderítésére, hogy az ismeretlen spektrum valóban a $V_C^-(k)$ -től származik-e, és ha igen, akkor melyik geometria valósul meg, újabb méréseket végeztek el a kollégák, melynek során a spektrum hőmérsékletfüggését is vizsgálták. Az erősen szennyezett ($\sim 10^{17} \text{ 1/cm}^3$) mintán végzett EPR-mérésben az ismeretlen, $V_C^-(k)$ -val jelölt hibától eredő vonalakat a számolásaim alapján címkéztük meg. Ugyanis a mérésből azt kideríteni, hogy azok az atomok, amelyektől a mérésben a csúcsok megjelennek, hol helyezkednek el a hibához képest, nem lehetséges.

3.9. táblázat. A C_{1h} szimmetriájú stabil és metastabil $V_C^-(k)$ -hoz tartozó hiperfinom főértékek MHz egységben. A PBE és HSE06 a Γ -pontban, a PBE_{MP} a $2 \times 2 \times 2$ -es k-pont hálózattal kiszámolt értékeket mutatja. Az atomok számozását a 3.11. ábra mutatja. Látható, hogy a két geometria hiperfinom szerkezete eltérő.

rendszer	atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
stabil	$Si_{3,4}$	PBE_{MP}	-249,5	-254,3	-330,8	-0,5
		HSE06	-262,9	-269,3	-356,2	-2,3
	$Si_{5,6}$	PBE_{MP}	-25,3	-26,2	-33,5	-0,1
		HSE06	-20,7	-21,9	-28,9	-0,3
	$C_{1,2}$	PBE_{MP}	35,2	35,6	51,1	-4,6
		HSE06	35,3	35,6	52,1	-5,0
metastabil	Si_1	PBE	-240,5	-246,6	-307,6	-1,1
		HSE06	-285,0	-294,0	-366,7	-2,8
	Si_2	PBE	-294,0	-299,0	-377,5	-1,0
		HSE06	-333,6	-341,5	-427,0	-3,1
	C	PBE	46,2	46,5	61,4	-4,2
		HSE06	52,4	52,6	68,2	-4,4

A nitrogénnel erősen szennyezett mintán megvilágítás nélkül 6 K-en ismét csak a SI-1 hiba gyenge vonala látszik. Emelve a hőmérsékletet, 85 K körül a $V_C^-(h)$, 100 K környékén pedig a $V_C^-(k)$ jele válik láthatóvá. 80 K alatt legalább $h\nu \sim 0,8$ eV energiájú megvilágítással lehet érzékelni a V_C vonalait (maximum intenzitás $h\nu \sim 1,3$ eV foton energiánál van). 100 K-en a $V_C^-(h)$ és a $V_C^-(k)$ mért hiperfinom szerkezetét mutatja a 3.12. ábra bal oldala.

Kb. 250 K felett a $V_C^-(k)$ jele eltűnik, viszont a $V_C^-(h)$ hiperfinom szerkezete még szobahőmérsékleten is látható. Ezen a hőmérsékleten a korábbi eredményekkel [134] összhangban a $V_C^-(h)$ hiperfinom szerkezet egyetlen szilíciumatommal ($Si_1(h)$) való kölcsönhatásból származik, ami a szénvakancia c -tengelyen elhelyezkedő legközelebbi szomszédja. $V_C^-(k)$ esetén viszont két pár vonal található a spektrumban, amelyek közül az erősebb intenzitása $\sim 15\%$ -a, a gyengébbé $\sim 5\%$ -a a főél intenzitásának. Ezeket összehasonlítva a Si atom előfordulási gyakoriságával, azt állíthatjuk, hogy a gyengébb intenzitású jel egy ($Si_1(k)$), míg az erősebb három szilíciumatomtól ($Si_{2-4}(k)$) származik. A hőmérséklet további növelésével új, [134]-ben nem említett vonalpár válik láthatóvá, ami a $V_C^-(h)$ hiba körüli három ekvivalens Si atomhoz köthető ($Si_{2-4}(h)$) a 3.12. ábra jobb oldalán).



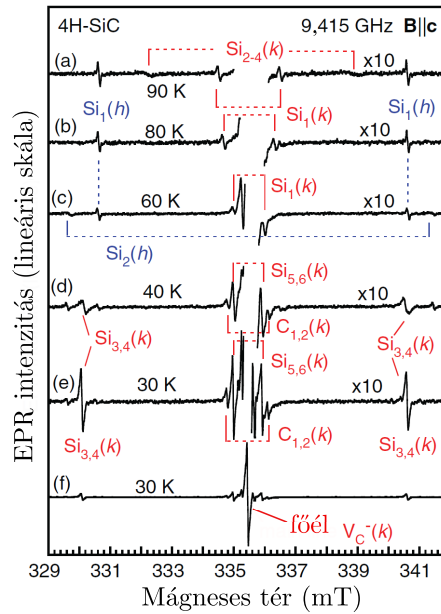
3.12. ábra. Nitrogénnel erősen szennyezett, n típusú 4H-SiC minta EPR-spektruma. *Bal oldal:* (a) 6 K-en megvilágítás nélkül csak a SI-1 vonal vehető észre. (b) Megvilágítás nélkül 100 K-en már látszanak a V_C^- hibától származó jelek. (c) Megvilágítással felerősödnek a jelek. Alul a hiperfinom szerkezet tízszeres nagyításban látható. *Jobb oldal:* (a) 120 K-en, (b) 140 K-en megvilágítással, és (c) 295 K-en megvilágítás nélkül. Mindegyik alatt a tízszeres nagyítású spektrum látható.

140 K-en forgatva a mágneses teret a $\mathbf{B} \parallel \hat{c}$ irányból a $\mathbf{B} \perp \hat{c}$ irányba az $(1\bar{1}00)$ síkban, mindkét centrum C_{3v} szimmetriát mutat. A kísérletileg megállapított hiperfinom főértékeket a 3.10. táblázat foglalja össze. $V_C^-(h)$ -ra nagyon jó egyezést látunk összehasonlítva a korábbi eredményekkel [134]. Csökkentve a hőmérsékletet, az már ismert, hogy 60-80 K közötti hőmérsékleten a $V_C^-(h)$ -ra termikusan aktivált átrendeződés zajlik le [134]: a szerkezet szimmetriája C_{3v} -ről C_{1h} -a változik. 60 K felett csak a Si_1 jelét tudták mérni, míg alatta a Si_1 mellett megjelent egy Si_2 vonal, ami attól a hiba körüli szilíciumatomtól ered, amelyik a c -tengelyen helyezkedik el.

A hőmérséklet csökkenésével (3.13. ábra) $V_C^-(k)$ esetén a Si_{2-4} jele fokozatosan kiszélesedik, majd 80 K körül el is tűnik. A Si_1 jel viszont csak 40 K környékén válik láthatatlanná, miközben új vonalak jelennek meg ($Si_{3,4}$, $Si_{5,6}$, $C_{1,2}$). Az új spektrum ~ 30 K-en erősebb, és a $V_C^-(h)$ jelei nem látszanak a gyenge energiájú (1,3 eV) megvilágítás miatt. A legnagyobb felhasadás vonalának intenzitása a főélnek $\sim 10\%$ -a, ezért ez egy ^{29}Si atomtól

3.10. táblázat. A kísérletileg meghatározott hiperfinom főértékek (MHz egységben) 140 K-en a C_{3v} szimmetriájú centrumokon. A korábbi munkában [134] megadott eredményeket 150 K-en kapták.

centrum	atom	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
$V_C(h)$				
	Si ₁	216,4	216,4	278,0
	Si ₂₋₄	113,5	115,2	146,0
$V_C(h)$ [134]				
	Si ₁	218,3	218,3	281,4
	Si ₂₋₄	—	—	—
$V_C(k)$				
	Si ₁	83,0	83,0	103,4
	Si ₂₋₄	166,5	169,6	209,9



3.13. ábra. Nitrogénnel erősen szennyezett, n típusú 4H-SiC minta EPR-spektruma a 30-90 K hőmérséklet-tartományban. A megvilágításhoz használt foton energia $h\nu \sim 1,3$ eV. Az (a)-(e) spektrumok tízszeres nagyításúak.

származik, ami a két legközelebbi Si szomszéd helye közül az egyiket foglalja el (Si_{3,4}). A két belső vonalpár relatív intenzitása $\sim 10\%$ és $\sim 2,5\%$, így az első ismét egy ^{29}Si atom-

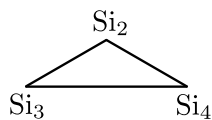
mal való kölcsönhatás miatt jelenik meg, amely atom a két ekvivalens Si hely közül az egyikben ül ($\text{Si}_{5,6}$). A másik viszont a ^{13}C izotóptól ($I = 1/2$, gyakoriság 1,1%) ered, ami a szintén két ekvivalens hely közül az egyikben található meg ($\text{C}_{1,2}$). A spektrum mágneses tér elforgatásával kapott változásaiból arra következtettünk, hogy az újonnan megfigyelt $V_{\text{C}}^-(k)$ centrum C_{1h} szimmetriájú, hasonlóan a $V_{\text{C}}^-(h)$ -hoz. A méréssel alacsony hőmérsékleten meghatározott hiperfinom főértékek a 3.11. táblázatban találhatók. Látható, hogy a kísérleti hiperfinom főértékek a $V_{\text{C}}^-(k)$ stabil geometriájában kiszámolt értékekkel vannak kiváló egyezésben. Mivel nem csak a hiperfinom főértékek, hanem az azimut- és polárszögek is jól illeszkednek egymáshoz, ezért biztosan kijelenthetem, hogy alacsony hőmérsékleten mért EPR-spektrum valóban a $V_{\text{C}}^-(k)$ hibától ered, és ekkor a stabil geometria jön létre.

3.11. táblázat. A C_{1h} szimmetriájú $V_{\text{C}}^-(k)$ -hoz tartozó hiperfinom főértékek MHz egységben. A PBE_{MP} a $2 \times 2 \times 2$ -es k -pont hálóval, a HSE06 a Γ -pontban a stabil geometriára kiszámolt értékeket mutatja. θ illetve ϕ az A_{zz} komponenshez tartozó sajátvektor c -tengellyel illetve az $[11\bar{2}0]$ iránnyal bezárt szöge fokban megadva. Az EPR-mérésben az előjelet nem lehetett meghatározni. A rendszert tekintve a kísérleti eredmények a HSE06-tal kapott értékekkel vannak jó egyezésben.

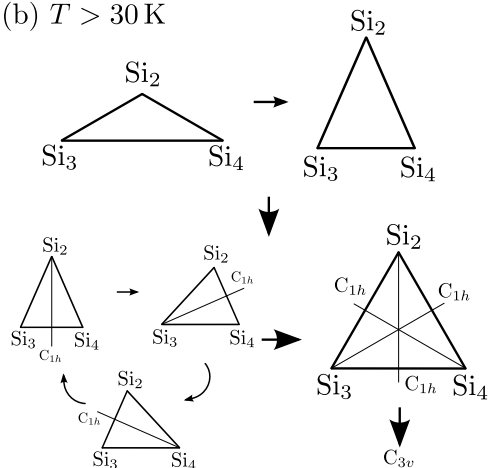
atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}	ϕ	θ
$\text{Si}_{3,4}$	PBE_{MP}	-249,5	-254,3	-330,8	-0,5	40,2	68,3
	HSE06	-262,9	-269,3	-356,2	-2,3	41,0	69,9
	kísérlet	281,4	284,5	364,0	—	39,0	68,9
$\text{Si}_{5,6}$	PBE_{MP}	-25,3	-26,2	-33,5	-0,1	52,5	63,1
	HSE06	-20,7	-21,9	-28,9	-0,3	47,2	63,6
	kísérlet	23,8	24,4	31,4	—	51,8	62,7
$\text{C}_{1,2}$	PBE_{MP}	35,2	35,6	51,1	-4,6	6,7	97,5
	HSE06	35,3	35,6	52,1	-5,0	5,6	82,4
	kísérlet	36,7	37,3	51,8	—	6,4	82,3

Mivel a hibrid funkcionállal is megkaptam a metastabil geometriát, ezért elképzelhető, hogy ez is valódi geometria. Valóban az, ugyanis a magasabb hőmérsékletű C_{3v} szimmetriát a számolással megkapott metastabil állapot létezésével meg tudom magyarázni. Emelve a hőmérsékletet, a kicsiny energiakülönbség miatt a metastabil állapot is kezd véges valószínűséggel megjelenni. A spinsűrűség a c -tengelyen (Si_1) és a csúcson levő atomon (Si_2)

(a) $T < 30 \text{ K}$



(b) $T > 30 \text{ K}$



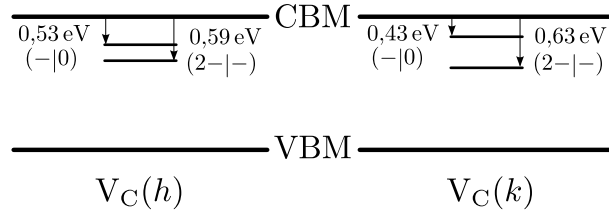
3.14. ábra. A magasabb hőmérsékleten végbemenő átalakulás illusztrálása $V_C^-(k)$ hibára. (a) Alacsony hőmérsékleten a stabil konfiguráció jelenik meg. (b) Magasabb hőmérsékleten már a metastabil szerkezet is kialakul. A C_{1h} szimmetria „vándorlását” a metastabil esetre ábrázoljuk. Végeredményben a hiba C_{3v} szimmetriájúnak látszik.

jelenik meg, így magasabb hőmérsékleten ezekkel az atomokkal is jól mérhető hiperfinom kölcsönhatás alakul ki. Mindkét elrendezésben háromféle módon jöhet létre a C_{1h} szimmetria (3.14. ábra), melyek között kicsi az energiagát, az termikusan legyőzhető. Ezért magasabb hőmérsékleten ($\sim 100 \text{ K}$) mindhárom konfiguráció egyenlő mértékben van jelen. Más szóval az alacsony hőmérsékleten statikus Jahn–Teller-torzulás magasabb hőmérsékleten dinamikus Jahn–Teller-torzulásba megy át, aminek eredménye, hogy a rendszer C_{3v} szimmetriával rendelkezik. Ezért az EPR-mérésben a c -tengelyen a Si_1 és a három ekvivalens Si_{2-4} helyén levő ^{29}Si izotóp hiperfinom jelét mérik. Mivel a hiperfinom tenzor számolása 0 K -en érvényes, azonban a C_{3v} szimmetria csak magas hőmérsékleten alakul ki, ráadásul a stabil és metastabil geometria egyszerre van jelen, ezért a magas hőmérsékleten mért hiperfinom főértékeket nem tudjuk összehasonlítani a számolással.

3.3.3. A V_C negatív- U tulajdonsága

Az, hogy a negatívan töltött szénvakancia megfigyeléséhez megvilágítás szükséges, utal a negatív- U tulajdonságra [129,136]. Hiszen a Z_1/Z_2 -centrumnak megfelelő V_C^{2-} hiba spin-je $S = 0$ (EPR-inaktív), mert az e szintből eredő a' szintre a V_C^- -hoz képest még egy elektront kell elhelyezni az ott levővel ellentétes spinnel (3.10. ábra alapján). Megvilágítással elérve az ionizációs energiát, egy elektront elveszít a hiba, így a V_C EPR-mérésben láthatóvá válik. Másrészt az is a negatív- U tulajdonságra vall, hogy megvilágítás nélkül magas hőmérsékleten csak a nagy mennyiségben szennyezett és erősen besugárzott mintákban van EPR-jel. A betöltési szintek meghatározása lehetővé teszi, hogy a V_C hibát tovább jellemezzük, és az EPR-mérésekben tapasztalt tulajdonságokat megmagyarázzam. Ebben a részben a betöltési szintek számítását egyik kollégánk, Hornos Tamás végezte. Az én feladatom az eredmények értelmezése volt.

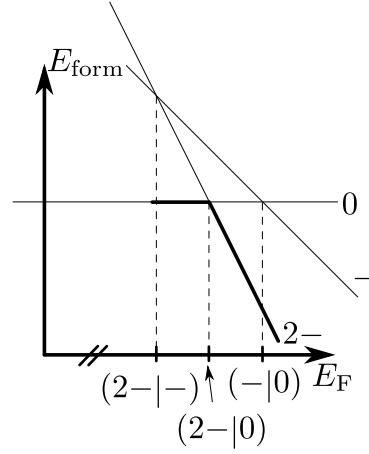
A betöltési szintek kiszámolásához az 576 atomos szupercellát használtunk HSE06-funkcionállal. A töltéskorrekciót a [87] alapján megadott módszerrel számoltuk ki. Ezek az értékek vannak megadva a 3.15. ábrán. Mivel a $(2-|-)$ szint mélyebben helyezkedik el,



3.15. ábra. A számolt betöltési szintek $V_C(h)$ és $V_C(k)$ esetén a CBM-hez képest. Az ábra nem méretarányos, mert a 4H-SiC számolt tiltott sávja 3,16 eV.

mint a $(-|0)$ szint, ezért mindkét hiba számára kedvező, ha két elektront köt meg, azaz negatív- U tulajdonsággal bírnak. A töltéskorrekció pontatlansága és a számolt tiltott sáv (3,17 eV) a kísérleti értéktől való eltérése miatt a mérési eredményekkel történő direkt összehasonlítását óvatosan kell elvégezni. Viszont Hornos Tamás megmutatta, hogy akár-melyik töltéskorrekciót [85–87] is használjuk, azok ugyanakkora szinteltolódást eredményeznek mindkét hibára. Ezért biztosan a következőket állíthatjuk: (i) a negatív- U -hatás a h esetben gyengébb, mint a k esetben, (ii) a $(-|0)$ szint h esetben alacsonyabban van, mint a k esetben. Ha ábrázoljuk a képződési energiát q függvényében, akkor (2.20) alapján egyeneseket kapunk, melyek metszéspontjai a betöltési szinteket adják meg. Negatív- U esetben ezt illusztrálja a 3.16. ábra. Láthatjuk, hogy az egyszeresen negatív állapot energetikailag kedvezőtlen, a $2-$ állapotból a semleges állapotba kerülünk a Fermi-energia

változtatásával. Ezt a betöltési szintet jelöljük $(2-|0)$ -val, ami $V_C(h)$ -ra 0,56 eV-tal, míg



3.16. ábra. A képződési energia egyenesei (vékony) a Fermi-energia függvényében a V_C hibára három különböző töltésállapotban. A vastaggal jelölt görbe a stabil töltésállapotokat jelöli a Fermi-energia adott értékénél. A $(2-|0)$ szint a másik kettő számtani közepénél helyezkedik el.

$V_C(k)$ -ra 0,53 eV-tal van a CBM alatt. A kísérletileg megadott betöltési szintek [136]: a $(-|0)$ szint a CBM alatt $V_C(h)$ -ra 0,52 eV-tal, $V_C(k)$ -ra 0,45 eV-tal, helyezkedik el. A $(2-|0)$ szintet a CBM alatt 0,56/0,71 eV-tal figyelték meg. Ezek az értékek jó egyezésben vannak a számoltakkal. A következőkben a betöltési szintekre kapott eredményt értelmezem az EPR-mérésben látottakra.

Nitrogénnel gyengén szennyezett mintában elektronbesugárzás után a keletkező szénvakanciák főként semleges állapotban maradnak. A $2-$ állapothoz hasonlóan ez is nulla spinű, mert a tiltott sávban levő e szint teljesen üres, az a_1 pedig teljesen betöltött (3.10. ábra alapján). Ezért ez a töltésállapot sem mutat EPR-aktivitást. Ha legalább $\sim 1,8$ eV energiájú fotonokkal megvilágítjuk a mintát, akkor elektronokat távolíthatunk el semleges szénvakanciákról [135], amely elektronokat másik semleges szénvakanciák magához köthetnek. Ezért ebben az esetben mind a pozitív, és mind a negatív töltésállapot gerjesztődik, így a két töltésállapot az EPR-mérésben láthatóvá válik. A pozitívan töltött állapot spinje is $S = 1/2$, hiszen a tiltott sávban az üres e szint mellett a félig betöltött a_1 szint van jelen. A nitrogénnel erősen szennyezett mintára megjelenő EPR-spektrumot a negatív- U tulajdonsággal lehet magyarázni. Ugyanis ebben az esetben alacsony hőmérsékleten nem csak a semleges, hanem a kétszeresen negatív töltésállapot is jelen van a rendszerben. Mivel a nitrogén donortatom, ezért az általa a rendszerhez hozzáadott elektront a semleges szénvakancia befogja. Viszont az egyszeresen negatív állapot nem stabil, még egy

elektront magához köt, amivel megjelenik a $2-$ állapot is. Alacsony szennyezettség esetén, mivel kevés a nitrogénatomok száma, főként a semleges szénvakancia található meg. Így megvilágítás nélkül az erősen szennyezett minta is EPR-inaktív. Ha megvilágítjuk $\sim 1,3$ eV energiájú fotonokkal, akkor elektront távolíthatunk el a $2-$ állapotból, amivel a V_C^- hiba kerül a rendszerbe. Ekkora energiájú megvilágítás nem elég ahhoz, hogy a semleges szénvakanciákról elektronokat távolítsunk el [135], ezért csak a negatívan töltött hibától származó EPR-jelet lehet detektálni, a pozitív töltésűtől jövőt nem. A hőmérséklet emelésével megvilágítás nélkül termikusan elektronokat gerjeszthetünk a $(2-|0)$ szintről a magasabban fekvő $(-|0)$ szintre, amivel megnöveljük a V_C^- koncentrációját, így ismét látunk EPR-jelet. Az, hogy ez a folyamat mekkora legkisebb hőmérsékleten következik be, attól függ, hogy mekkora az energiakülönbség a $(2-|0)$ és az $(-|0)$ szintek között. Mivel $V_C^-(h)$ -ra ez a különbség kisebb, mint $V_C^-(k)$ -ra, ezért a $V_C^-(h)$ -tól származó EPR-jelet kisebb hőmérsékleten megjelenik. Tehát a $(-|0)$ szint elektron-populációja erősen függ attól, hogy mennyi $2-$ töltésállapotú szénvakancia van a rendszerben. Ez magyarázza meg azt, hogy megvilágítás nélkül magasabb hőmérsékleten csak az erősen szennyezett minta esetén láthatóak a V_C^- EPR-jelei. Természetesen a magas hőmérséklettel a $(-|0)$ szintről elektronok távozhatnak a vezetési sávba, így a V_C^- hiba koncentrációja csökken. $V_C^-(h)$ hibára a $(-|0)$ szint mélyebben van a CBM-hez képest, mint a $V_C^-(k)$ hiba esetén, ezért ez indokolja azt, hogy 250 K körül miért csak a $V_C^-(h)$ -tól származó EPR-jelet marad meg.

3.3.4. Összefoglalás

Nitrogénnel szennyezett, n típusú 4H-SiC mintákon 250 keV energiájú elektronokkal való besugárzást követően mért EPR-spektrum vizsgálatával kiderült, hogy a mintákban a domináns hiba a szénvakancia. Erősen szennyezett mintákra a korábban már detektált $V_C^-(h)$ hibán túl azonosítottam az eddig még meg nem figyelt $V_C^-(k)$ hibát is. Az EPR-mérésből alacsony hőmérsékleten a $V_C^-(k)$ -ban a ^{13}C és a ^{29}Si atomokra kapott hiperfinom főértékek kiváló egyezést mutatnak a sűrűségfüggvény-elmélettel számolt eredményeim-mel. A magasabb hőmérsékleten létrejövő szimmetria- és EPR-spektrumváltozást a számításokkal megtalált metastabil állapottal sikerült megmagyaráznom. A hiperfinom tenzor számításán felül a V_C -re számolt betöltési szintek és a kísérletben megfigyelt tulajdonságok összhangja nem csak az azonosítás helyességét erősíti meg, hanem azt a korábbi tapasztalatot is, hogy a negatív- U tulajdonságú Z_1/Z_2 centrum a szénvakanciával egyezik meg.

A 3.3. alfejezetben leírt eredményeket a [T3] publikáció tartalmazza.

3.4. Nitrogén donor 3C-, 4H- és 6H-SiC-ban

3.4.1. Előzmények

Az egyik leggyakoribb szennyező a SiC-ban a nitrogén, ami sekély donornívókat hoz létre a tiltott sávban [3]. A természetben előforduló nitrogén izotópok közül a ^{14}N 99,6%-ban van jelen. A magspinje $I = 1$, a SiC-ba bekerülve egy elektront ad a rendszerhez, amivel a nitrogén donor spinje $S = 1/2$. A leginkább előforduló 3C-, 4H- és 6H-SiC-ban olyan hibák (pl. Si-C divakancia) léteznek, melyek spinállapota optikailag koherensen irányítható [19, 27]. A donoratom jelenléte – annak nem nulla spinje miatt – negatív hatással lehet erre a jelenségre, ugyanis a koherenciaidőt nagy mértékben lecsökkentheti. Ezért a nitrogén donor vizsgálata SiC-ban lényeges feladat.

A nitrogén donor a SiC-ban összetett probléma, ugyanis mind a szén, és mind a szilícium helyére bekerülhet. Ezen felül az is lényeges, hogy a nitrogén az adott SiC típusban (a 3C-SiC-ot kivéve⁴) melyik nem ekvivalens helyre kerül. 3C-SiC esetén csak a k helyre kerülhet, 4H-SiC-ban két ilyen hely van, a h és a k , míg 6H-SiC-ban három, egy hexagonális, h és két köbös, k_1 és k_2 . A korábban a 4H- és 6H-SiC-ban a hexagonális és a köbös helyre levő nitrogén donorra kísérletileg megadott ionizációs energiák nagyon jó egyezést mutatnak a szénatomot helyettesítő N_C hibára *ab initio* módszerrel meghatározott ionizációs energiákkal [138]. További elméleti megfontolások megmutatták, hogy az N_C helyettesítés több, mint 5 eV-tal kisebb képződési energiával rendelkezik, mint a szilíciumatomi N_Si helyettesítés [139–141]. Ezért azt állíthatom, hogy a nitrogén nagy valószínűséggel a szén helyére kerül be. Ennek az eredménynek a fényében az általam vizsgált helyettesítés is az N_C a hexagonális vagy a köbös helyeken.

A nitrogén donor fizikai tulajdonságainak megértéséhez a spinsűrűség eloszlás, valamint a nitrogén donor rendszerbeli ^{13}C és ^{29}Si atomokkal való hiperfinom kölcsönhatásának vizsgálata kiemelkedően fontos. Noha az ezekkel kapcsolatos korábbi EPR-rel vagy ENDOR-ral kapott kísérleti eredmények és értelmezésük ellentmondóak [142–146]. Viszont a nitrogénatommal való hiperfinom kölcsönhatásban nincsen ellentét. Ezt a kölcsönhatást elsőként Greulich-Weber [142] írta le. A hiperfinom kölcsönhatás 4H- és 6H-SiC esetén a hexagonális, 3C-SiC esetén a köbös helyettesítésre gyenge, míg 4H- és 6H-SiC-ban köbös helyettesítésre erős. Ha a szilícium- vagy a szénatomokat tekintjük, akkor 3C-SiC-ra a gyenge EPR-jel miatt nem tudták az ezekhez kapcsolódó felhasadást megmérni [142]. 4H-SiC esetén Duijn-Arnold és munkatársai [144] $\text{N}_\text{C}(k)$ -ra azt találták, hogy a hiperfinom kölcsönhatás a Si atomokkal erősebb, mint a C atomokkal. Azonban egy későbbi tanul-

⁴Illetve még a ritka 2H-SiC-ot is kivéve.

mány [143] egy, c -tengelyen levő Si atommal és a külső héjakban levő C atomokkal talált számottevő hiperfinom kölcsönhatást. $N_C(h)$ -ra sem volt kísérleti eredmény a gyenge jel miatt. 6H-SiC-ban mind a hexagonális, és mind a köbös helyen levő nitrogénre főként a szénatomokon érzékeltek jelentős spinsűrűséget, a szilíciumatomokkal gyenge hiperfinom kölcsönhatást tapasztaltak [144]. Savchenko és munkatársai [145] a köbös N_C esetén a leg-erősebb hiperfinom kölcsönhatást a nitrogénhez közeli Si atomokkal látták, ugyanakkor a szénatomokkal is jelentős kölcsönhatást kaptak. Egy későbbi munkájukban [146] néhány Si atomra nagy hiperfinom főértékeket találtak $N_C(h)$ és $N_C(k_1)$ esetében. Kísérletükben $N_C(k_2)$ esetén a hiperfinom kölcsönhatás sokkal erősebbnek bizonyult a szénatomokkal, mint a szilíciumatomokkal. Ebből arra következtettek, hogy a N atom a k_2 helyen a Si atomot helyettesíti. A 6H-SiC-beli kétfajta köbös helyet csak az utóbbi közleményben [146] tudták elkülöníteni a kísérletben.⁵

A vázolt ellentmondások tisztázása végett szükséges a nitrogén donort tartalmazó 3C-, 4H- és 6H-SiC hiperfinom szerkezetének vizsgálata. Ezért a továbbiakban a három SiC típusban levő, a lehetséges nem ekvivalens helyekre bekerülő N_C számolt hiperfinom szerkezetét mutatom be. A 6H-SiC köbös helyettesítése esetén a számolásokat összehasonlítottam a linköpingi munkatársaink által mért új EPR-eredményekkel is.

3.4.2. A hiperfinom tenzor számítása

A hiperfinom tenzor számolásához a szupercellák 3C-SiC-ra 512, 4H-SiC-ra 576 és 6H-SiC-ra 432 atomot tartalmaztak. A kinetikus energia levágás 420 eV nagyságúnak választottam. Mindegyik esetben a Γ -pontbeli számolás elegendő volt. A geometriai optimalizálást PBE-funkcionállal végeztem, de a hiperfinom főértékeket HSE06-funkcionállal is meghatároztam. Az, hogy a PBE-geometriát használtam fel a HSE06-számolásban, a 3.1.2. alfejezetben az NV-centrumnál említett eredmény alapján indokolt. A geometriai optimalizáció addig tartott, amíg az atomokra ható erő kisebb nem lett, mint 0,01 eV/Å.

Általánosan a számolt hiperfinom szerkezetekről a következőket állíthatom. Mindegyik SiC típusban átlagosan 30 szénatommal találtunk hiperfinom kölcsönhatást. Az ezekre az atomokra kapott hiperfinom főértékek nagysága egyaránt 3C-SiC esetén 5-10 MHz, míg 4H- és 6H-SiC esetén 10-25 MHz. Ezek a szénatomok 3C-SiC-ban 3/6/12, 4H- és 6H-SiC-ban 3/6 ekvivalens helyen levő atomot tartalmazó csoportba rendeződnek, és a nitrogéntől tekintve a második (4-5 Å távol a N-től), a negyedik (6-8 Å távol a N-től), és a hatodik (10-12 Å távol a N-től) héjban helyezkednek el. A hiperfinom kölcsönhatás velük izotrop, és

⁵Megjegyzendő, hogy a [145] eredmények a [146] hivatkozásban is szerepelnek kiegészítve újabb hiperfinom főértékekkel. Ezért a későbbiekben ezek közül csak a [146] hivatkozással foglalkozok.

csökken a főértékek nagysága, ahogyan távolodunk a nitrogénatomtól. Az említett héjak közötti részben levő szénatomokra a hiperfinom kölcsönhatás viszont gyenge, a spinsűrűség oszcillálva csökken, ha növeljük a távolságot a nitrogéntől. A szilíciumatomokkal jórészt gyenge a hiperfinom kölcsönhatás, mert a spinsűrűség nem a szilíciumatomokra, hanem a közöttük levő atomközi csatornába kerül, lebegő állapotok (floating states) alakulnak ki [147]. Emiatt a sekély donorokra használt effektív tömeg közelítés (hidrogénatomszerű közelítés)⁶ [148] hibás eredményekhez, következtetésekhez vezethet a hiperfinom struktúrával kapcsolatban. Emellett nagyfrekvenciás ENDOR-mérésben nem könnyű a ~ 12 MHz-nél nagyobb hiperfinom főértékkel rendelkező szilíciumatomot megtalálni, mert a szilícium jele a szénatomtól származó jellel átfed [138]. Ez a tény is közrejátszik a mért spektrum helytelen azonosításában. Ezek után rátérek a különböző SiC típusokban és a különböző helyeken levő nitrogén donor vizsgálatára külön-külön.

N_C a 3C-SiC-ban

A nitrogénre az általam számolt és a korábban mért [142] hiperfinom főértékek a 3.12. táblázatban szerepelnek. A kísérleti eredménynek megfelelően a nitrogénnel való hiper-

3.12. táblázat. A nitrogénre kapott hiperfinom főértékek (MHz-ben) 3C-SiC-beli N_C esetén. A PBE₄₀₉₆ a PBE-funkcionállal 4096 atomos szupercellára kiszámolt eredmény. Ez áll a legközelebb a kísérleti értékekhez.

atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
N	PBE	9,11	9,11	9,11	0,24
	HSE06	9,60	9,60	9,60	0,26
	PBE ₄₀₉₆	2,43	2,43	2,43	0,06
	kísérlet	3,50	3,50	3,50	—

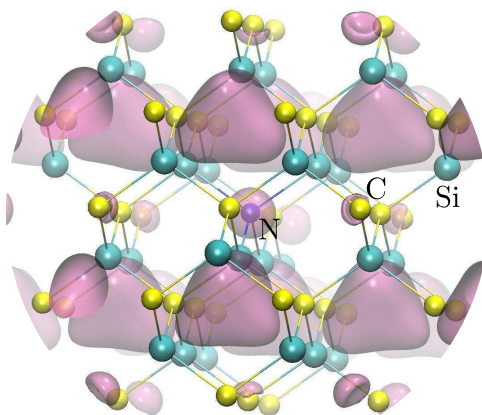
finom kölcsönhatás izotrop. Látható, hogy a számolással kapott értékek jelentősen túlbecsülik a hiperfinom főértéket. Ennek oka, hogy a választott szupercella mérete nem megfelelő, mert a nitrogén donor hullámfüggvénye átlóg a szomszédos „képszupercellába”. Ha hidrogénszerű donornívót képzelünk el, akkor az ionizációs energia ismeretében az a^*

⁶Ezt használták a [142, 144, 146] munkákban is.

effektív Bohr-sugár könnyen megbecsülhető az

$$a^* = a_0 \cdot \frac{1}{\epsilon_r} \cdot \frac{E_H}{E_i} \quad (3.1)$$

formula segítségével⁷, amiben $a_0 = 0,5292 \text{ \AA}$ a Bohr-sugár, ϵ_r a közeg relatív dielektromos állandója, ami SiC esetén 10,2, $E_H = 13,6 \text{ eV}$ az alapállapotú hidrogénatom ionizációs energiája és E_i pedig a nitrogén donor ionizációs energiája. Ez alapján azt mondhatjuk, hogy ha az ionizációs energia kisebb (sekélyebb donornívó), akkor a donor-hullámfüggvény jobban kiterjed, mint nagyobb ionizációs energia esetén (mélyebb donornívó). Ezért várhatóan sekélyebb nívójú esetben több atomra oszlik el a spinsűrűség, kisebb hiperfinom értékeket kapunk. Ha felhasználjuk a [149] publikációban megadott $\sim 54 \text{ meV}$ ionizációs energiát, akkor az effektív Bohr-sugárra $\sim 13 \text{ \AA}$ adódik, ami megfelel az 512 atomos cella fél testátlójának. Ezért az átfedést elkerülendő, 4096 atomot tartalmazó szupercellára is meghatároztam a hiperfinom főértékeket PBE-funkcionállal. Az ilyen módon számolt főérték már sokkal közelebb van a kísérleti értékhez. Az alulbecsülés a PBE-funkcionál használata miatt van. Ha HSE06-funkcionált használnánk várhatóan jobb eredményt kapnánk, viszont ekkora szupercellára a hibrid funkcionált nem lehet használni, a számítógépes kapacitás ehhez nem elegendő.



3.17. ábra. A spinsűrűség eloszlása 3C-SiC-beli N_C -re. A nitrogénen kívül egyes szénatomokon és a szilíciumatomok közötti csatornáknál lokalizálódik a spinsűrűség.

A nitrogénen kívül szénatomokon találtam jelentősebb hiperfinom főértékeket (3.17. ábra). Ezek az 512 atomos cellára mind PBE-, és mind HSE06-funkcionállal $\sim 5\text{-}10 \text{ MHz}$

⁷Fontos megjegyezni, hogy ez a becslés mély nívójú donorra illetve akceptorra érvényét veszíti, nem elegendő a hidrogénszerű modell, a többi elektron hatását is figyelembe kell venni. Esetünkben is csak durva becslésnek mondható.

körül vannak. A kísérletben csak a nitrogén jelét tudták feloldani, a többi atomtól származót nem, mert azok hiperfinom felhasadása kicsi. Ez ellentétben áll a számítással kapottal, hiszen a 3,5 MHz-es felhasadás mellett az ekvivalens atomoktól származó 5-10 MHz nagyságú jeleket látni kellene. Ez az eltérés a hullámfüggvények átfedése miatt van ismét. A 4096 atomos cellában számolva már csak maximálisan $\sim 2,5$ MHz nagyságú izotrop hiperfinom kölcsönhatást kapunk. A kölcsönhatás gyengességét a sekély donornívó indokolja. Ha hibrid funkcionállal számolnánk, akkor az előzőek alapján a szénatomokra nem sokkal kapnánk ennél nagyobb értéket.

A szénatomokon túl az 512 atomos cellában a nitrogén körüli négy, legközelebbi szomszéd szilíciumatomokon anizotrop hiperfinom felhasadást találunk. Az abszolút értékek $A_{\parallel} \approx 2,3$ MHz, $A_{\perp} \approx 0,05$ MHz mindkét funkcionállal. Azonban a 4096 atomos cellával csak $A_{\parallel} \approx 0,6$ MHz, $A_{\perp} \approx 0,02$ MHz értékek adódnak.

Bármelyik atomot is tekintjük, a hiperfinom főértékek kb. 300%-kal nagyobbak az 512 atomos cellára, mint a 4096 atomosra. Az 512 atomos cellára a PBE-vel és a HSE06-tal kapott hiperfinom főértékek között nincs lényeges különbség. Tehát ha a nitrogén donort nézzük a 3C-SiC-ban, akkor a nitrogénatomra és több szénatomra kapjuk a legnagyobb, kb. 3 MHz nagyságú hiperfinom főértékeket, míg szilíciumra nincs jelentős hiperfinom kölcsönhatás a 3.17. ábrán látható atomközi spinsűrűség-eloszlás miatt.

N_C a 4H-SiC-ban

Mielőtt az eredmények ismertetésére rátérnénk, érdemes megvizsgálni, hogy ebben az esetben az effektív Bohr-sugár mekkora a szupercella méretéhez képest. A [150] hivatkozásban az ionizációs energia $N_C(h)$ -ra ~ 66 meV, $N_C(k)$ -ra ~ 124 meV. Ezeket felhasználva (3.1)-ben, az effektív Bohr-sugárra $N_C(h)$ -ra ~ 11 Å, $N_C(k)$ -ra ~ 5 Å adódik. Összevetve ezeket az értékeket az 576 atomos szupercella méretével, h helyettesítésnél az effektív Bohr-sugarú gömb c irányban kb. 1 Å-mel kilóg a cellából, míg a k esetben a teljes gömb a cellán belül helyezkedik el. Így a hexagonális esetben előfordulhat, hogy nagyobb értékeket kapunk a kísérletben látottaknál.

A számolt és a mért hiperfinom főértékek a 3.13. táblázatban találhatók, a spinsűrűség eloszlása pedig a 3.18. ábrán látható.

$N_C(h)$ esetén főként a szénatomokon figyelhető meg számottevő hiperfinom főérték. Ezen kívül található még három szilíciumatom ($Si \times 3$) a nitrogéntől meglehetősen messze, 6,72 Å távolságra, amelyeken ~ -11 MHz izotrop hiperfinom főérték adódott, valamint néhány további szilíciumatom 6-8 MHz nagyságú, szintén izotrop hiperfinom felhasadással. Ezen szilíciumatomok száma hozzávetőlegesen feleakkora, mint azoknak a szénatomok-

3.13. táblázat. A számolt és a kísérleti hiperfinom főértékek (MHz-ben) 4H-SiC-beli N_C esetén. Az előjelet a mérésben nem lehetett meghatározni. A rendszert tekintve a kísérleti eredmények a HSE06-tal kapott értékekkel vannak jó egyezésben.

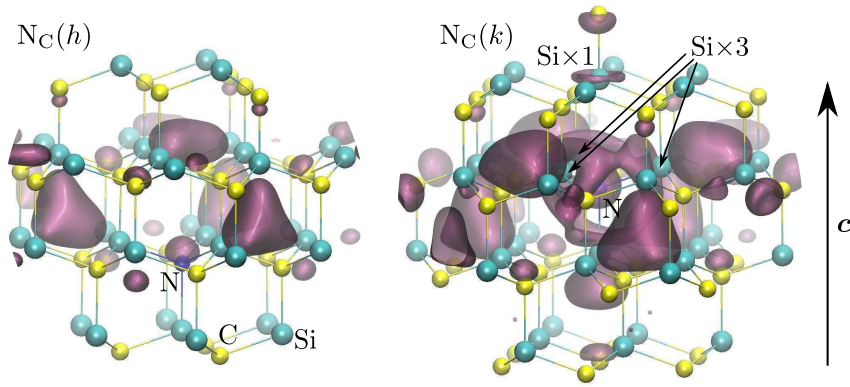
rendszer	atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
$N_C(h)$	N	PBE	5,58	5,58	6,01	0,02
		HSE06	7,57	7,57	8,06	0,06
		kísérlet ¹	2,82	2,82	3,06	—
	Si×3	PBE	−9,69	−9,70	−9,64	−0,12
		HSE06	−11,23	−11,24	−11,08	−0,18
		kísérlet	—	—	—	—
	N	PBE	39,34	39,34	39,36	1,00
		HSE06	45,45	45,45	46,50	1,22
		kísérlet ¹	50,97	50,97	50,98	—
$N_C(k)$	Si×3	PBE	−4,34	−4,38	−11,11	0,24
		HSE06	−5,56	−5,60	−13,20	0,07
		kísérlet ²	5,06	5,06	14,25	—
	Si×1	PBE	−33,05	−33,05	−32,60	−0,43
		HSE06	−39,34	−39,34	−38,65	−0,65
		kísérlet ²	41,31	41,31	41,07	—

¹ Referencia: [142].

² Referencia: [143].

nak a száma, melyeken a spinsűrűség lokalizálódik. A nitrogénatommal való hiperfinom kölcsönhatás gyenge és kissé anizotrop. A kísérleti értékhez képest $\sim 167\%$ -kal nagyobb a HSE06-tal számolt adat, ami a Bohr-sugár nagysága miatt van. A 3C-SiC esetében megfigyelt arányosság alapján várhatóan a szén- és szilíciumatomokra az 512 atomos cellában kapott értékek is ennyivel nagyobbak a valódinál, amelyek emiatt valóban gyengék, így a mérésben nehéz azokat detektálni.

$N_C(k)$ esetén erős, izotrop hiperfinom kölcsönhatás lép fel a nitrogénatommal és egyetlen, a c -tengelyen, a nitrogéntől $3,18 \text{ \AA}$ távolságra levő szilíciumatommal (Si×1). Ezek mellett gyenge, anizotrop hiperfinom kölcsönhatás is megfigyelhető a c -tengelyre merőleges síkban levő három ekvivalens, első szomszéd szilíciumatomra (Si×3), amelyek $1,93 \text{ \AA}$ távol vannak a nitrogéntől. Az említett ^{13}C , ^{14}N és ^{29}Si atomokra kapott eredmények 10% -on be-



3.18. ábra. A spinsűrűség eloszlása 4H-SiC-beli N_C -re. Az $N_C(k)$ esetén a $Si \times 3$ atomok közül a hátsót eltakarja a spinsűrűségfelhő.

lül egyeznek a [142, 143] hivatkozásokban megadottakkal. További kilenc szilíciumatomot találtunk, amelyek izotrop, $\sim 7\text{--}8\text{ MHz}$ nagyságú hiperfinom főértékekkel rendelkeznek, valamint a c -tengely mentén levő egy-egy szilíciumatomot anizotrop hiperfinom felhasadással. Az egyik a negyedik első szomszéd ($A_{xx} = A_{yy} \approx -1,6\text{ MHz}$, $A_{zz} \approx -8,5\text{ MHz}$), a másik a nitrogéntől $6,96\text{ Å}$ -re helyezkedik el ($A_{xx} = A_{yy} \approx -6,5\text{ MHz}$, $A_{zz} \approx -7,3\text{ MHz}$). Több szilíciumatommal kapcsolatos felhasadásról a [144] hivatkozásban is beszámoltak (a legnagyobb érték: $A_{xx} = A_{yy} = 5,28\text{ MHz}$, $A_{zz} = 9,06\text{ MHz}$). Az abban megadott A_{zz} -hez tartozó sajátvektor és a c -tengely közötti szögek alapján a legtöbb ilyen atom nem a c -tengelyen helyezkedik el, amelyek pedig a c -tengelyen vannak, azokra a mért hiperfinom főértékek kisebbek az általam kiszámoltakhoz lépest. Sőt a $Si \times 1$ és $Si \times 3$ atomoknak megfelelő hiperfinom főértékeket sem kapták meg a kísérletben. Emellett a szénatomokra is csak maximum $\sim 5\text{ MHz}$ izotrop hiperfinom felhasadást mértek szemben a [143] publikációban leírt és az általunk megadott $10\text{--}20\text{ MHz}$ nagyságrendű izotrop hiperfinom főértékekkel. Mivel a [144] hivatkozásban csak alacsony (néhány MHz) frekvenciás ENDOR-méréseket végeztek, ezért nem látták a nagyobb hiperfinom főértékekkel rendelkező szén- és szilíciumatomokat [143]. Összességében $N_C(k)$ -ra az általam számolt hiperfinom főértékek a nagyfrekvenciás ENDOR-méréssel kapott hiperfinom jelekkel [143] vannak jó egyezésben.

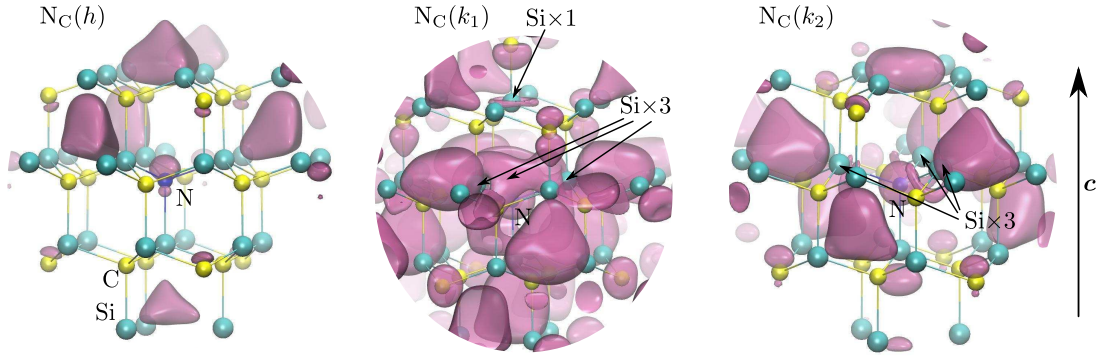
A két helyettesítés közötti eltérést a következőképpen lehet magyarázni. A h esetben sekélyebb donornívó alakul ki, mint a k esetben. Ekkor a hullámfüggvény kevésbé kiterjedt, a spinsűrűség kevesebb atomon lokalizálódik, erősebb hiperfinom kölcsönhatást tapasztalunk. Továbbá h esetben a c -tengelyen levő $Si \times 1$ atom geometriai okokból távolabb kerül (1.16.(b) ábra), mint k esetben, így ezért sem figyelhető meg ehhez az atomhoz

tartozó jelentős hiperfinom kölcsönhatás.

N_C a 6H-SiC-ban

Most is érdemes a (3.1) egyenlettel megbecsülni az effektív Bohr-sugár nagyságát. Az ionizációs energia $N_C(h)$ -ra ~ 100 meV, mindkét köbös helyettesítésre ($N_C(k_1)$ és $N_C(k_2)$) ~ 155 meV [150]. Így $N_C(h)$ esetén ~ 7 Å, a köbös esetben pedig ~ 5 Å adódik. Mindkét esetben a gömbök a 432 atomos cella belsejében helyezkednek el. Tehát nem várható jelentős kölcsönhatás a periodikusan ismétlődő szupercellák között.

A spinsűrűség eloszlását a 3.19. ábra mutatja, a számolt és a mért hiperfinom főértékeket a 3.14. táblázat tartalmazza.



3.19. ábra. A spinsűrűség eloszlása 6H-SiC-beli N_C -re. Az $N_C(k_1)$ esetén a Si \times 3 atomok közül a hátsót eltakarja a spinsűrűségfelhő.

Az $N_C(h)$ -t tekintve gyenge, anizotrop hiperfinom kölcsönhatás van a nitrogénatommal és szilíciumatomokkal ($A_{zz} < 3$ MHz). Jelentős hiperfinom főérték csak a szénatomokon található. Ezek hasonlóak a [144] hivatkozásban megadott eredményekhez, viszont abban a legnagyobb hiperfinom főérték szénre ~ 10 MHz. Ezzel szemben [146] a nitrogéntől számított első és második héjban levő szilícium atomokra ~ 11 MHz és ~ 14 MHz nagyságú izotrop hiperfinom felhasadásról számolt be.

$N_C(k_1)$ -re a szénatomok mellett – a 4H-SiC-beli $N_C(k)$ -hoz hasonlóan – erős, izotrop hiperfinom kölcsönhatás lép fel a nitrogénatommal, a nitrogéntől $3,18$ Å távolságra levő Si \times 1 atommal a c -tengelyen. Anizotrop a kölcsönhatás a c -tengelyre merőleges síkban elhelyezkedő három, első szomszéd ($1,93$ Å távol a nitrogéntől) Si \times 3 atomokkal. A többi szilíciumatommal gyenge, anizotrop hiperfinom kölcsönhatás van ($A_{zz} < 3$ MHz), kivéve a nitrogén negyedik első szomszédját (anizotrop, de $A_{zz} \approx 8-9$ MHz). A [146] hivatkozásban a nitrogén körüli első és harmadik héjban levő szilíciumatomokra ~ 23 MHz illetve

3.14. táblázat. A számolt és a kísérleti hiperfinom főértékek (MHz-ben) 6H-SiC-beli N_C esetén. Az előjelet a mérésben nem lehetett meghatározni. A rendszert tekintve a kísérleti eredmények a HSE06-tal kapott értékekkel vannak jó egyezésben.

rendszer	atom	módszer	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
$N_C(h)$	N	PBE	1,50	1,50	2,25	-0,21
		HSE06	1,99	1,99	2,76	-0,20
		kísérlet ¹	2,33	2,33	2,74	—
$N_C(k_1)$	N	PBE	29,03	29,03	29,04	0,74
		HSE06	32,85	32,85	32,85	0,87
		kísérlet ¹	33,56	33,56	33,58	—
		kísérlet ²	33,77	33,77	33,77	—
	Si×3	PBE	-2,19	-2,19	-7,45	0,20
		HSE06	-2,67	-2,70	-8,29	0,07
		kísérlet	—	—	—	—
	Si×1	PBE	-15,51	-15,51	-15,21	-0,21
		HSE06	-18,40	-18,40	-17,92	-0,31
		kísérlet ²	23,26	23,26	22,77	—
$N_C(k_2)$	N	PBE	27,99	27,99	28,06	0,73
		HSE06	32,60	32,60	32,72	0,88
		kísérlet ¹	33,22	33,22	33,23	—
		kísérlet ²	33,20	33,20	33,20	—
	Si×3	PBE	-1,78	-1,86	-8,30	0,25
		HSE06	-2,59	-2,69	-9,80	0,09
		kísérlet	—	—	—	—

¹ Referencia: [142].

² A linköpingi csoport által mért adatok.

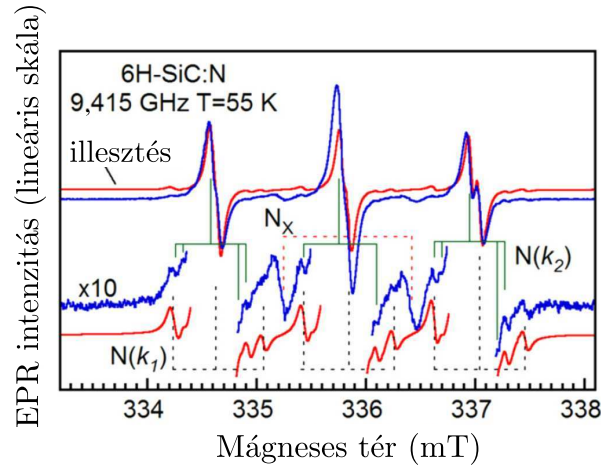
~ 15 MHz nagyságú, izotrop hiperfinom felhasadást találtak. Ezzel ellentétben a számolásom csak egyetlen szilíciumatomra (Si×1) ad nagy, ~ 18 MHz hiperfinom főértéket.

$N_C(k_2)$ esetén a nitrogénre izotrop a felhasadás, mértéke szinte azonos az $N_C(k_1)$ -re megadottal. A legerősebb hiperfinom kölcsönhatás a szilíciumatomokkal az első szomszéd Si×3 atomokra esik ($1,93 \text{ \AA}$ -re a nitrogéntől). A negyedik, c -tengelyen levő szomszédra kisebb ($A_{xx} = A_{yy} \approx 0,02 \text{ MHz}$, $A_{zz} \approx -4,1 \text{ MHz}$) Ugyanis most hiányzik az Si×1-re látott nagy hiperfinom főérték. Ennek oka, hogy ez az atom a konfiguráció miatt nagyon

távol (kb. $8,2 \text{ \AA}$ -re) kerül a nitrogéntől. Viszont a 3.19. ábrán az $N_C(k_1)$ esetén a $\text{Si} \times 1$ -re látható, izotrop hiperfinom kölcsönhatást jelentő, toroid alakú spinsűrűség $N_C(k_2)$ -ben három ekvivalens szilíciumatomon található meg. Ezek kb. $6,7 \text{ \AA}$ -re vannak a nitrogéntől, és nem a c -tengely mentén helyezkednek el. Vagyis az izotrop hiperfinom kölcsönhatás mintha erre a három szilíciumatomra kerülne át. A felhasadás mértéke a viszonylag nagy távolság miatt kicsi, $\sim 3,2 \text{ MHz}$ a három atomra külön-külön. Gyakorlatilag ebben az esetben csak a szénatomokon mért hiperfinom főértékek a számottevők. A [146] publikáció k_2 helyettesítésre azt találta, hogy a spinsűrűség főként a szénatomokon lokalizálódik, valamint a szilíciumatomok csak kicsi, $\sim 5 \text{ MHz}$ nagyságú izotrop hiperfinom főértékekkel rendelkeznek. Mivel a legnagyobb hiperfinom főértékeket szénatomokon találták, ebből azt a konklúziót vonták le, hogy a nitrogén nem a szén, hanem a szilícium atom helyére kerül a k_2 helyen. Azonban a számolásom is a szénatomokon jósol jelentősebb hiperfinom főértékeket, ezért az előbb említett következtetés [146] nem volt jól megalapozott.

6H-SiC-ban a [142, 144] hivatkozásokban nem tudták elkülöníteni a két köbös helyet. Az elsőben izotrop hiperfinom kölcsönhatást találtak szilíciumatomokkal 7 MHz -nél kisebb mértékben, és szénatomokkal 5 MHz -nél kisebb értékben. A másik fordított képet mutat, az izotrop hiperfinom felhasadás a szilíciumra kisebb, maximum 4 MHz , mint a szénre, ami 10 MHz -nél kisebb. Ezt az eltérést a szén és a szilícium jeleinek erős átfedése miatti nehéz detektálással magyarázták [144]. A [144] cikkben kapott adatok közelebb állnak az általam kiszámoltakkal, bár egyértelmű következtetéseket nem lehet levonni, hiszen nem lehetett különválasztani a két köbös helytől származó jelet.

Mivel a köbös helyettesítésekre kapott kísérleti eredmények nem kielégítőek, az $N_C(k_1)$ -re és az $N_C(k_2)$ -re a linköpingi együttműködő csoport EPR-mérést végzett el. A 3.20. ábra mutatja a mért spektrumot. A három nagy csúcs a nitrogéntől származik, körülötte jelennek meg a széntől és a szilíciumtól származó jelek. Az $N_C(k_1)$ esetében két hiperfinom vonalat találunk, melyekhez kb. 23 MHz nagyságú felhasadás tartozik. A jel intenzitása a fővonal (ami most a nitrogén miatt három vonalra felhasadt) intenzitásának $\sim 5\%$ -a. Ez azt jelzi, hogy a jelpár egy darab ^{29}Si atomtól származik, ami a c -tengely mentén van. $N_C(k_2)$ -re két hiperfinom párt találunk $\sim 18,40 \text{ MHz}$ és $\sim 14,63 \text{ MHz}$ nagyságú felhasadással. A számolásaim azt jósolják, hogy ezek az értékek hat és három ekvivalens szénatomtól származnak, mert ezekre sorrendben $\sim 20,4 \text{ MHz}$ illetve $\sim 14,6 \text{ MHz}$ értéket kapok. A mért spektrumra ezzel a feltételezéssel sikerült legjobban az illesztés. Szilíciumatomokra valóban nincs meg a $N_C(k_1)$ esetén megfigyelt $\text{Si} \times 1$ atomtól származó jel. Tehát a szilíciumatomokon levő hiperfinom főértékek hiánya nem az N_{Si} helyettesítés miatt van, hanem a szilíciumatomok között kialakuló lebegő állapotok miatt. Összességében az új



3.20. ábra. A 6H-SiC-beli nitrogén donor EPR-spektruma. Az illesztett görbe a mért alatt helyezkedik el, mert az illesztésben az $N_C(h)$ -től származó vonal ki lett hagyva. Az alsó ábra a három csúcs körüli spektrum tízszeres nagyítása.

EPR-spektrum az $N_C(k_1)$ -re és az $N_C(k_2)$ -re számolt hiperfinom struktúrát alátámasztja.

Az egyes helyettesítések esetén tapasztalható különbségeket az alábbi módon lehet magyarázni. A h helyettesítés sekélyebb donorszinttel rendelkezik, mint a két köbös. Ezért a hullámfüggvény ekkor jobban kiterjedt, több atomon oszlik meg a spinsűrűség, gyenge hiperfinom kölcsönhatást kapunk. A köbös esetekben a hullámfüggvény kiterjedése kisebb, erősebb hiperfinom kölcsönhatást tapasztalunk. Azonban a $Si \times 1$ atomon k_2 esetben nincs mérhető hiperfinom főérték, mert az a geometriai elrendezésből fakadóan távol kerül a nitrogénatomtól (1.16.(c) ábra). Úgy tűnik, hogy ez a hiperfinom kölcsönhatás a nitrogéntől $6,7 \text{ \AA}$ távol levő három szilíciumatomra tevődik át, azonban a megjelenő hiperfinom főérték ($\sim 9 \text{ MHz}$) nem éri el a $Si \times 1$ -re k_1 esetben kapott értéket ($\sim 18 \text{ MHz}$), mivel a hullámfüggvény kevésbé terjed ki.

3.4.3. Összefoglalás

A 3C-, 4H- és 6H-SiC-beli nitrogén donor hiperfinom szerkezetét vizsgáltam, melynek során a következő megállapításokra jutottam. Mindegyik esetben a spinsűrűség főként a szénatomokon valamint a szilíciumatomok közötti intersticiális helyeken található. 3C-SiC-beli helyettesítés esetén a nitrogénatomra és a szénatomokra is gyenge és izotrop a hiperfinom kölcsönhatás. Mivel a szilíciumatomokra nincs jelentős hiperfinom főérték, ilyen szempontból ez az eset a 4H- és 6H-SiC beli $N_C(h)$ -ra hasonlít. 4H- és 6H-SiC esetén a hexagonális és a köbös helyettesítés egyértelműen megkülönböztethető a nitrogénatomon

mért hiperfinom főérték segítségével. Ezen kívül 6H-SiC-ban a két köbös hely is elkülöníthető, mert a c -tengelyen levő ^{29}Si atomtól származó kb. 23 MHz nagyságú jel csak az $N_C(k_1)$ esetére látható. Az EPR-mérésekben a 6H-SiC esetén bármilyen hibára a hexagonális és a köbös helyettesítés elkülönítését mindig az alapján végzik, hogy amelyik két jel hasonló, az a két köbös helyen levő hibától ered. Látható, hogy ez a megfontolás nem mindig helytálló, mert esetünkben a h a k_2 helyettesítés hasonlít, ha a szilíciumatomokat tekintjük. A 3C-SiC-ra kapott egyezés a [142] cikkel, 4H-SiC esetén a [143] hivatkozással és 6H-SiC esetén a linköpingi csoport által mért új EPR-méréssel egyértelműen bizonyítja azt, hogy a nitrogén a szén helyére kerül be a SiC-ban. A [142, 144, 146] publikációkban megadott EPR/ENDOR-mérések további vizsgálatot igényelnek.

A 3.4. alfejezetben leírt eredményeket a [T4] publikáció tartalmazza.

3.5. A szénantihely-szénvakancia hibapár 4H-SiC-ban

3.5.1. Előzmények

A magas spinnel és kedvező optikai tulajdonságokkal rendelkező félvezetőbeli hibák kvantumbitként való hasznosítása igen intenzíven kutatott terület. A legkiemelkedőbb hiba ezen a téren a NV-centrum gyémántban. Azonban nemrég kiderült, hogy a gyémántnál könnyebben és gazdaságosabban előállítható SiC is rendelkezik ilyen tulajdonságú ponthibákkal [19, 22, 29, 60, 112]. Ilyen pl. a szén-szilícium kettős vakancia vagy a szilíciumvakancia, melynek spinállapotát koherensen lehet irányítani. A koherenciaidő nagysága és a szobahőmérsékleten megfigyelhető működés hatalmas mérföldkő a SiC alapú kvantuminformáció-technológia útján. A félvezető és optikai technológiák megkívánják a további, hasonló tulajdonságú ponthibák kutatását.

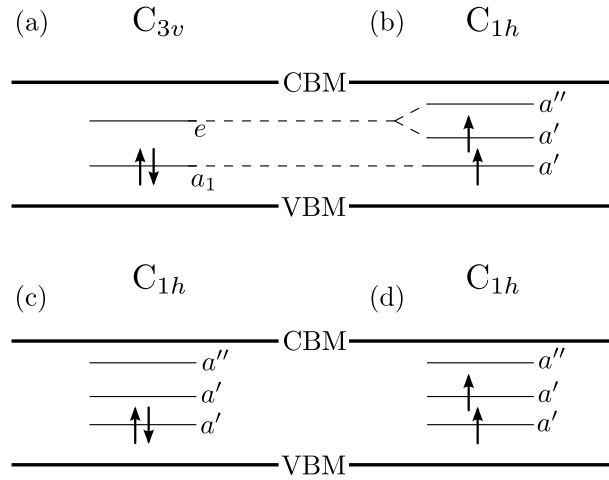
Egy másik SiC-beli hiba a szénantihely-szénvakancia ($C_{Si}-V_C$) 4H-SiC-ban. A SiC-rácsban egy szilíciumatom helyére egy szénatom kerül be, mellette pedig egy szénvakancia jön létre. Ez a hiba a szilíciumvakancia komplementer hibájának tekinthető, ugyanis a szilíciumvakancia melletti szén átugorhat a vakanciába [151, 152]. Korábban már kiderült, hogy a hibapár pozitívan töltött állapota egyfotonos fényforrásként működtethető [48]. A negatívan töltött állapotát is sikeresen azonosították, és egy lehetséges töltéshordozó csapdának gondolják a SiC-ban [152]. A $C_{Si}-V_C$ hibapár előállításához a SiC-ot nagy energiájú ($\sim 2\text{--}3\text{ MeV}$) elektronokkal sugározzák be, miután a minta fél-egy órás hőkezelést kap $600\text{--}800^\circ\text{C}$ hőmérsékleten [48, 152, 153]. Munkánkban a semleges hibapárral foglalkoztunk, melyről kiderítettem, hogy – a várakozással ellentétben – az alapállapota magas spinű

($S = 1$). Ennek a rendszernek a hiperfinom szerkezetét határoztam meg a későbbi, kísérletbeli azonosítás és az elektronspin-magspin összefonódott állapot lehetőségének létezése céljából. A gerjesztett állapot vizsgálatából az vehető észre, hogy a hiba spinállapota optikailag manipulálható, valamint az optikai gerjesztés hullámhossza a telekommunikáció optimális átviteli hullámhossz tartományába (1530-1565 nm) [154] esik.

3.5.2. A hiba geometriája és hiperfinom szerkezete

A számítások elvégzéséhez a hibát egy 576 atomos szupercellába helyeztem. Γ -pontot véve, a geometriai optimalizációhoz és a hiperfinom főértékek meghatározásához a HSE06 hibrid funkcionált használtam. 420 eV nagyságú síkhullám-energialevágás megfelelő volt a konvergenciához.

4H-SiC-ban a $C_{Si}-V_C$ hibapár négy különböző konfigurációjú lehet, attól függően, hogy a hexagonális vagy a köbös helyekre kerülnek az egyes hibák. Ezek a konfigurációk a hh , a kk , a hk és a kh . Az 1.16.(b) ábrának megfelelően az első két elrendezés a c -tengelyen van, azaz C_{3v} szimmetriájú, míg a másik kettő viszont csak C_{1h} szimmetriával rendelkezik. Előzőleg megmutatták, hogy a hiba miatt kialakuló szintek közül egy a_1 a vegyértéksávban, a másik a_1 és az e pedig a tiltott sávban van [153]. Semleges esetben



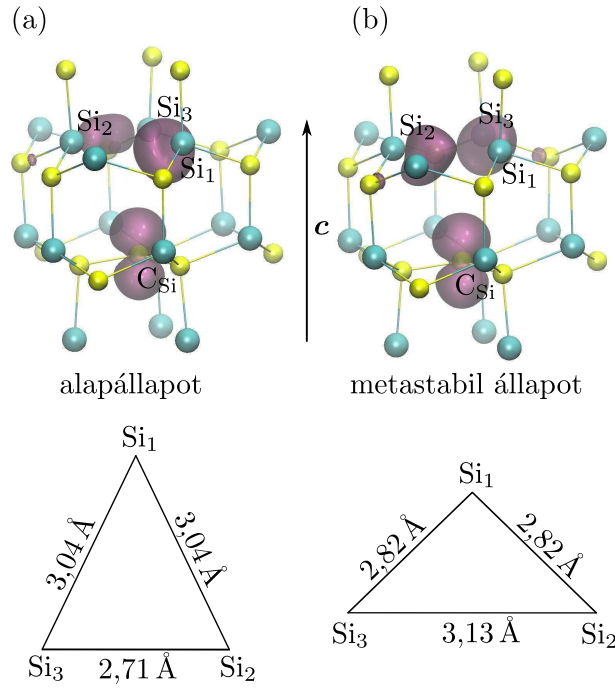
3.21. ábra. A semleges $C_{Si}-V_C$ hibapár elektronszintjei a tiltott sávban. (a) a szingulett állapot, (b) a Jahn–Teller-torzuláson átesett triplett állapot hh illetve kk konfigurációkra. (c) a Jahn–Teller-torzuláson átesett szingulett, és (d) triplett állapot hk illetve kh konfigurációkra.

ezekre a szintekre négy elektron kerül. A legalsó a_1 teljesen betöltött. Mivel a második a_1 szinthez képest az e szint magasabban van, így azt gondolnánk, hogy a maradék két

elektron a második a_1 -re kerül ellentett spinnel, és az e üresen marad (3.21.(a) ábra). Tehát a rendszer $S = 0$ spinű, szingulett. Azonban elképzelhető az, hogy egy-egy elektron kerül a második a_1 -re és az e -re. Ilyenkor a hh és a kk esetekben nem marad meg a magas szimmetria, hanem az C_{1h} -ra mérséklődik. Ekkor az $a_1 \rightarrow a'$ -re és az $e \rightarrow a' + a''$ -re hasad fel. Így a tiltott sávban az alsó $a_1 \rightarrow a'$ és az $e \rightarrow a'$ szinten lesz egy-egy elektron (3.21.(b) ábra). Ezért az állapot spinje $S = 1$, triplett. A hk és a kh esetekben a szimmetria C_{1h} , így a szintek mindenképp felhasadnak. De ekkor is két eset lehetséges: vagy az $a_1 \rightarrow a'$ -re kerül két elektron ellentétes spinnel (3.21.(c) ábra, $S = 0$), vagy a két a' -re kerül egy-egy elektron (3.21.(d) ábra, $S = 1$). A kiszámolt teljes energiák a hh , kk , hk és kh konfigurációkra rendre 0,30; 0,51; 0,55 és 0,46 eV-tal alacsonyabbak triplett állapotban, mint szingulettben. Tehát a magasabb szintre kerülő elektron energiáját az elektronok közötti kicserélődési kölcsönhatás energiája valamint a Jahn–Teller-torzulásból eredő energia túlkompenzálja. Ezért a semleges hiba alapállapota a triplett állapot, vagyis a hiba EPR-aktív.

A triplett állapotban kétféle C_{1h} szimmetria alakulhat ki attól függően, hogy a szénvakancia körüli, a c -tengelyre merőleges síkban levő három szilíciumatom rövid vagy hosszú alapú egyenlő szárú háromszöget alkot. Máshogy fogalmazva, a geometriai rekonstrukció attól függ, hogy az e szintre kerülő elektron a felhasadás után az a' -re vagy az a'' -re kerül. A kiszámolt teljes energiák az a' szint betöltése esetén kisebbek 0,011; 0,011; 0,035 és 0,368 eV-tal sorrendben a hh , kk , hk és kh esetekre. Mindegyik esetre mindkét lehetséges triplett konfiguráció a szingulettnél energetikailag kedvezőbb. A geometriai elrendeződést és a spinsűrűség lokalizációját a kétféle C_{1h} szimmetriára a 3.22. ábra mutatja a hh esetre. Teljesen hasonló geometria és spinsűrűség-eloszlás valósul meg a többi három konfigurációra is. A stabil geometriában a spinsűrűség a szilíciumot helyettesítő szénatomon túl a Si_1 atomra, valamint a Si_2 és a Si_3 közé lokalizálódik. A Si_2 és a Si_3 atomok közötti távolság kisebb, mint a háromszög szára. A metastabil elrendezésben a C_{Si} -re és a Si_2 és a Si_3 atomokra kerül a spinsűrűség. A három szilíciumot összekötő háromszög alapja nagyobb, mint a szára. A hiperfinom főértékeket a stabil geometriára a 3.15. táblázat adja meg. A Si_1 atomra kapott hiperfinom főértékek segítségével a hh és a kh elkülöníthető (pusztán szimmetria alapján nem, hiszen mindkettő szimmetriája C_{1h}). Viszont a hk és a kk -ra nagyjából azonos érték adódik. A kettőt a C_{Si} atomra számolt hiperfinom főértékkel lehet megkülönböztetni. Ezáltal kísérletileg (pl. EPR-méréssel) is lehet a hibát a különböző konfigurációkban azonosítani.

A 3.15. táblázatban feltüntetett atomokon túl a C_{Si} atomtól $\sim 8 \text{ \AA}$ távolságig elhelyezkedő ^{13}C és ^{29}Si atomokon kicsi, 1-5 MHz nagyságú, gyengén anizotrop hiperfinom



3.22. ábra. A spinsűrűség és a megfelelő geometriák a kétféle C_{1h} szimmetriára $C_{Si}-V_C(hh)$ konfiguráció esetén. Az (a) stabil geometria az alapállapot, míg a (b) metastabil állapot.

főértékeket is találtam. Ilyen nagyságú hiperfinom főértékekkel rendelkező magspinnek az elektronspinnel összefonódott állapotot képezhetnek ugyanúgy, mint az NV-centrum esetén [16]. Sőt a LAC-jelenséget (1.13. ábra) is ezekkel az atomokkal lehetne megfigyelni. A nagyobb hiperfinom főérték erősebb összefonódást eredményez ugyan, de ekkor az $m_S = \pm 1$ szint hiperfinom felhasadása nagy, az alsó szint könnyen keveredhet az $m_S = 0$ szinttel, így az összefonódott állapot lerombolódhat. Ezen kívül a LAC-állapot kialakulásánál szintén a kisebb hiperfinom felhasadás az előnyös, mert ellenkező esetben B_{LAC} mágneses térnél nem alakul ki a magspin-polarizáció, hiszen nem az ellentétes magspinű hiperfinom szintek keverednek össze. Ezeknek a jelenségeknek a megfigyeléséhez fontos ismerni a hiba zérustér-felhasadását. A csoportunk egyik tagja, Ivády Viktor által végzett számítás szerint mind a négy konfigurációra alapállapotban az $m_S = \pm 1$ szintek alacsonyabb energiájúak, mint az $m_S = 0$ szint. A szintek közötti felhasadások nagyságai $D = 2,16-2,22$ GHz közé esnek a négyféle konfigurációban. Mivel a szimmetria csak C_{1h} , a két $m_S = \pm 1$ szint nem esik egybe. A kettő között $E = 90-210$ MHz nagyságú felhasadás van. Az elmondott tulajdonságok hasonlóak a NV-centrum tulajdonságaihoz, így megállapíthatom, hogy ez a hiba egy újabb jelölt lehet a szilárdtestbeli kvantumbit

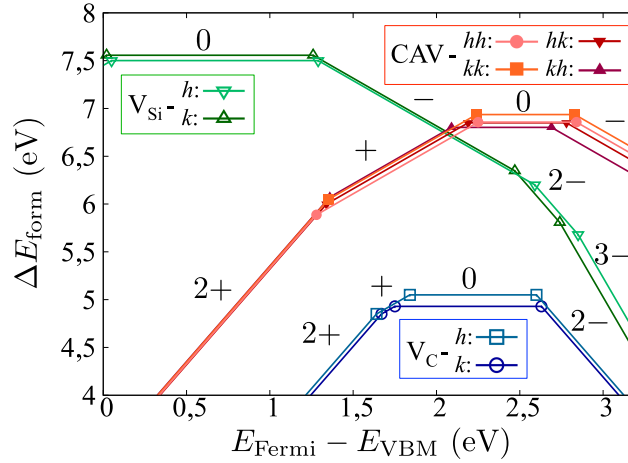
3.15. táblázat. A hiperfinom főértékek MHz-ben a $C_{Si}-V_C$ különböző konfigurációira.

konfiguráció	atom	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	A_{1c}
hh	C_{Si}	27,8	28,3	120,8	-36,4
	Si_1	-200,5	-200,5	-277,9	-1,6
	Si_{2-3}	-27,6	-30,0	-45,6	-0,2
hk	C_{Si}	30,3	30,5	126,7	-37,7
	Si_1	-193,9	-194,3	-270,0	-1,6
	Si_{2-3}	-30,5	-28,3	-45,1	-0,2
kh	C_{Si}	29,7	30,0	125,8	-37,6
	Si_1	-177,6	-177,7	-254,3	-1,4
	Si_{2-3}	-21,1	-23,3	-39,5	-0,1
kk	C_{Si}	46,1	46,5	146,0	-38,5
	Si_1	-192,6	-192,9	-270,3	-1,5
	Si_{2-3}	-32,1	-34,4	-50,5	-0,3

létrehozásában.

3.5.3. Betöltési szint és gerjesztett állapot

Az a szennyezési körülmény, amelynél a 4H-SiC-beli $C_{Si}-V_C$ hiba semleges töltésállapotban stabil, megvizsgálható, ha a (2.20) képződési energiát adom meg a Fermi-energia (E_F) függvényében. A töltéskorrekciót [87] alapján Ivády Viktorral közösen becsültük meg. Ezt mutatja a 3.23. ábra. Egyértelműen kijelenthetem, hogy a semleges állapot megfelelő szennyezés mellett létrejön, n típusú SiC mintában stabil. Az összehasonlítás kedvéért az ábrán a komplementer $V_{Si}(h, k)$ és a $V_C(h, k)$ hibát is ábrázoltam. A $V_C(h, k)$ képződési energiájának meghatározásához korábbi eredményeket [129] is felhasználtam. Korábbi tanulmány [151] szerint az n típusú SiC-ban a $C_{Si}-V_C$ hibával szemben a V_{Si} hiba kialakulása kedvezőbb. Ugyanakkor a p típusúban már fordított a helyzet. Ezen kívül egyszerre mindkét hiba jelenlétét is megfigyelték 600°C-on 1 óráig hőkezelt majd elektronokkal besugárzott mintában [48]. Látható, hogy a $C_{Si}-V_C$ hibapár képződési energiája p típusú mintában összemérhető a V_C hiba képződési energiájával, ezért a V_C -hez hasonlóan a $C_{Si}-V_C$ -nek is fontos szerepe lehet az ilyen anyagokban. Továbbá hőkezelt p típusú SiC-ban DLTS- és MCTS- (Minority Carrier Transient Spectroscopy - kisebbségi töltéshordozók



3.23. ábra. A C_{Si} - V_C , V_{Si} és a V_C hibákra számolt képződési energiák a Fermi-energia függvényében. Ezt az energiát a VBM-től mérem. Mindegyik hibára a lehetséges konfigurációkat külön ábrázoltam. A szakaszok melletti jelölések a töltésállapotot mutatják.

tranzien spektrószkópia) méréssel meghatározott ismeretlen eredetű, $E_{VBM} + 1,56 \pm 0,2$ eV (HK_4) és $E_{VBM} + 2,26 \pm 0,1$ eV (EM_1) értékeknél talált jelek [155] közel vannak a különböző konfigurációjú C_{Si} - V_C hibákra általam kiszámolt $(2+|+)$: $E_{VBM} + (1,28-1,36)$ eV és $(+|-)$: $E_{VBM} + (2,9-2,25)$ eV betöltési szintekhez. Ez valamint az, hogy a kiszámolt képződési energiák az eddigi tapasztalatokat alátámasztják azt sugallja, hogy az említett jelek a C_{Si} - V_C hibától erednek.

A gerjesztett állapot vizsgálatával megtudhatjuk, hogy a hiba elektronspinjét is lehet-e manipulálni. A hh , hk , kh és kk konfigurációkra a $(+|0)$ szint sorrendben 0,91; 0,97; 1,07 és 0,92 eV-tal van a CBM alatt. Ha ennél az ionizációs energiánál a gerjesztési energia kisebb, akkor a gerjesztett állapot még a tiltott sávban van, lehetséges egy elektront az a' szintről egy magasabb hibaszintre gerjeszteni anélkül, hogy a rendszert ionizálnánk. Ilyen kényszerített sűrűségfunkcionál-módszerrel, azaz hogy a legalsó elektront kézzel felrakjuk az a' lefelé spinű szintre (első gerjesztett állapot), kiderült, hogy a gerjesztés lehetséges, hh esetben 0,84 eV-tal nagyobb energiájú állapotot kaptunk az alapállapothoz képest. Majdnem azonos eredményt kaptunk olyan pontosabb kényszerített sűrűségfunkcionál-számítással, amiben egyik kollégánk, Michel Bockstedte által a soktestprobléma eszközeivel kapott elektronállapotokból indultunk ki. Ezzel rendre 0,81; 0,83; 0,95 és 0,86 eV értékek adódtak a CBM-hez képest a hh , hk , kh és kk konfigurációkra. Ezeknek a zérus fonon energiáknak megfelelő foton hullámhossza ~ 1500 nm, ami a telekommunikációban

az optimális fénnyhullámhossz tartományába esik.

A hh esetben a kényszerített sűrűségfüggvény-módszerrel kapott 1A_1 állapoton kívül a soktestprobléma módszereivel tripllett állapotok is adódtak: 3A_1 és $^3E'$. A gerjesztett állapotban a rendszer C_{3v} szimmetriájú. Az említett szintek létezése miatt elképzelhető spinkiválasztó, sugárzásmentes átmenet optikai gerjesztés hatására hasonlóan az NV-centrumhoz. A következő folyamat valósulhat meg. A két tripllett $m_S = \pm 1$ spinállapotból az 1A_1 $m_S = 0$ spinállapotába jutunk sugárzásmentesen. Ebből a szingulett állapotból az elektron bármelyik alapállapot m_S állapotba kerülhet, hiszen az alapállapot alacsony C_{1h} szimmetriája miatt a kiválasztási szabályok kevésbé szigorúak. A NV-centrummal ellentétben sugárzásmentes, spinkiválasztó folyamat csak az első lépésben történik. Ha ez létrejön, akkor a fluoreszcencia intenzitásban gyengülés várható. Mindazonáltal más szingulett állapotok is létezhetnek, amelyek a spinkiválasztó folyamatot befolyásolják, viszont ezek felderítése egy további feladat.

3.5.4. Összefoglalás

A 4H-SiC-beli semleges $C_{Si}-V_C$ hibapár vizsgálata során azt találtam, hogy az alapállapota a várakozással ellentétben magas spinű ($S = 1$). A kiszámolt hiperfinom szerkezet a későbbi EPR-mérésben kapottal való összehasonlítása alkalmas a hibapár azonosítására n típusú 4H-SiC-ban. Megállapítottam, hogy a magas spinállapot, a hiperfinom szerkezet és a megfelelő gerjesztett állapotok létezése lehetővé teszik, hogy ez a hiba is alkalmas legyen a kvantuminformáció eszközeinek megvalósításában.

A 3.5. alfejezetben leírt eredményeket a [T5] publikáció tartalmazza.

4. fejezet

Az értekezés tézispontjai

1. Kiemelkedően fontos illetve kísérletileg jól ismert félvezetőbeli ponthibákhoz kötődő hiperfinom tenzor meghatározásával megmutattam, hogy a hiperfinom főértékek kiszámolásában a legjobb eredmény akkor érhető el, ha a kicserélődési-korrelációs tag közelítésére az ún. HSE06 hibrid funkcionált használjuk, valamint ehhez hozzávesszük a törzselektronok spinpolarizációjából származó járulékot a Fermi-féle kontaktus tagban, ami egyes esetekben igen nagy is lehet, ellentétben a korábbi feltételezésekkel [T1].
 - a) Megállapítottam, hogy az NV-centrum esetén a lényegesen kevesebb számolási időt igénylő PBE-funkcionál használata is megfelelő. Ekkor a törzskorrekciót nem kell figyelembe venni, mert a korrekció elhanyagolása és a hullámfüggvények lokalizáltságának alulbecsülése kompenzálja egymást. Viszont most is elmondható az, hogy a HSE06-funkcionál és a törzselektronok járuléka együtt is megadja a helyes hiperfinom tenzort [T1].
2. Meghatároztam a semleges szilíciumvakanciába kerülő nióbiumatom (Nb_{Si}^0) és a semleges szén-szilícium kettős vakanciában aszimmetrikusan ülő nióbiumatom ($\text{Nb}_{\text{Si-V}_\text{C}}^0$) hiperfinom szerkezetét 4H-SiC-ban. Összehasonlítva a nióbiumra és a szomszédos szilíciumatomokra kapott hiperfinom főértékeket a nióbiummal szennyezett mintán végzett EPR-kísérletben meghatározott hiperfinom eredményekkel, megállapítottam, hogy az egyetlen megfigyelt, nióbiumhoz kötődő EPR-spektrum az $\text{Nb}_{\text{Si-V}_\text{C}}^0$ hibától származik. Ezáltal igazoltam azt a korábbi jóslatot, hogy ilyen szennyezés esetén ez a hiba jön létre a legnagyobb valószínűséggel, azaz ez a legstabilabb nióbiumhoz köthető ponthiba a SiC-ban [T2].

3. A hiperfinom tenzor kiszámításával az alacsony energiájú (250 keV) elektronokkal

besugárzott, nitrogénnel szennyezett 4H-SiC-ban EPR-méréssel talált új hibacentrumot a negatívan töltött, k helyen levő szénvakanciával ($V_C(k)^-$) azonosítottam. Ezen túlmenően, megmagyaráztam azt a jelenséget, hogy alacsony hőmérsékleten (~ 30 K) a mért hiperfinom eloszlás C_{1h} szimmetriát mutat, míg magasabb hőmérsékleten (~ 100 K) ugyanez C_{3v} szimmetriával rendelkezik. A C_{1h} szimmetriájú geometria kétféle módon alakulhat ki, amelyek merőben eltérő hiperfinom struktúrával rendelkeznek. Ezekben a C_{1h} szimmetria háromféleképpen valósulhat meg, melyek közötti energiagát termikusan legyőzhető. Ez a három konfiguráció egyformán van jelen magasabb hőmérsékleten, azaz a spin sűrűség eloszlása „vándorol” a hiba melletti három szilíciumatom között, ami azt eredményezi, hogy a megfigyelt szimmetria C_{3v} [T3].

- a) A korábban meghatározott betöltési szintek ismeretében beláttam, hogy a h helyettesítés negatív- U tulajdonsága gyengébb a k helyettesítésénél, valamint hogy a $(-|0)$ betöltési szint a h esetben alacsonyabban helyezkedik el, mint k esetben. Ezekkel az eredményekkel meg tudtam magyarázni a mért EPR-spektrum hőmérsékletfüggését. A kapott betöltési szintek jó egyezést mutatnak a kísérletben mértekkel, így ez még inkább megerősíti a hiperfinom főértékek alapján történt azonosítást [T3].
4. A 3C-, 4H- és 6H-SiC-ban leggyakrabban előforduló nitrogén donoratom a szénatom helyét foglalja el (N_C). 3C-SiC esetén a k , míg 4H- és 6H-SiC-ban a h vagy a k rácshelyekre beülő nitrogénatomtól származó hiperfinom eloszlást vizsgáltam meg. Az eredményeim korábbi és a linköpingi kollégák által végzett új kísérletekkel való összehasonlításával sikerült az addig ellentmondó hiperfinom szerkezeteket tisztáznom. Megállapítottam, hogy mindegyik SiC típusban a spinsűrűség főként a szénatomokon és a szilíciumatomok közötti csatornán található. Továbbá megmutattam, hogy 3C-SiC esetén hiperfinom kölcsönhatás csak a nitrogénatommal és néhány szénatommal lép fel, viszont az meglehetősen gyenge. 4H-SiC esetén a h és a k helyettesítés egyértelműen megkülönböztethető a nitrogénen vagy a hiba körüli szilíciumatomokon mért hiperfinom állandók által. 6H-SiC-ben hasonlóan elkülöníthető a h és a köbös helyettesítés, valamint a két k_1 és k_2 is szétválasztható, mert a c -tengelyen elhelyezkedő szilíciumatomon csak a k_1 esetben van mérhető hiperfinom főérték [T4].
5. 4H-SiC-ban vizsgáltam a semleges, szilíciumatom helyére bekerülő szénantihelyszénvakancia ($C_{Si}-V_C$) hibapárt. Megmutattam, hogy a rendszer alapállapotában

a várakozással ellentétben nem az $S = 0$ spinű, C_{3v} szimmetriájú, hanem az $S = 1$ spinű C_{1h} szimmetriájú elrendezés az alacsonyabb energiájú. A hiperfinom tenzor, a betöltési szintek, valamint együttműködésben végzett gerjesztési energia és D -tenzor (zérustér-felhasadás) számításával rámutattam arra, ahogy a gyémántbeli NV-centrumhoz hasonlóan a hiba spinjét manipulálni is lehet, sőt a számolt hiperfinom főértékek alapján lehetőség van szénatomok illetve szilíciumatomok mag-spinjei és a hiba elektronspinje közötti összefonódott állapot kialakítására, ezáltal az atomok spinállapotát is lehetne szabályozni. A kiszámolt hiperfinom szerkezet felhasználható 4H-SiC-ra végzett EPR-mérésekben azonosítás céljából [T5].

A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk

- [T1] K. SZÁSZ, T. HORNOS, M. MARSMAN, A. GALI, *Physical Review B* **88**, 075202 (2013).
- [T2] N. T. SON, X. T. TRINH, A. GALLSTRÖM, S. LEONE, O. KORDINA, E. JANZÉN, K. SZÁSZ, V. IVÁDY, A. GALI, *Journal of Applied Physics* **112**, 083711 (2012).
- [T3] X. T. TRINH, K. SZÁSZ, T. HORNOS, K. KAWAHARA, J. SUDA, T. KIMOTO, A. GALI, E. JANZÉN, N. T. SON, *Physical Review B* **88**, 235209 (2013).
- [T4] K. SZÁSZ, X. T. TRINH, N. T. SON, E. JANZÉN, A. GALI, *Journal of Applied Physics* **115**, 073705 (2014).
- [T5] K. SZÁSZ, V. IVÁDY, I. A. ABRIKOSOV, E. JANZÉN, M. BOCKSTEDTE, A. GALI, *Physical Review B* **91**, 121201(R) (2015).

További publikációk

- [P1] A. SZÁLLÁS, K. SZÁSZ, X. T. TRINH, N. T. SON, E. JANZÉN, A. GALI, *Journal of Applied Physics* **116**, 113702 (2014).
- [P2] V. IVÁDY, R. ARMIENTO, K. SZÁSZ, E. JANZÉN, A. GALI, I. A. ABRIKOSOV, *Physical Review B* **90**, 035146 (2014).
- [P3] K. SZÁSZ, V. IVÁDY, E. JANZÉN, A. GALI, *Materials Science Forum* **778-780**, 499 (2014).

- [P4] X. T. TRINH, K. SZÁSZ, T. HORNOS, K. KAWAHARA, J. SUDA, T. KIMOTO, A. GALI, E. JANZÉN, N. T. SON, *Materials Science Forum* **778-780**, 285 (2014).

A témához nem kapcsolódó publikációk

- [P5] K. SZÁSZ, I. BAKONYI, *Journal of Spintronics and Magnetic Nanomaterials* **1**, 157 (2012).
- [P6] SZÁSZ K., *Középiskolai Matematikai és Fizikai Lapok* **61**, 557 (2011).

Összefoglalás

A dolgozatban tömbi gyémánt, szilícium és szilícium-karbid félvezető anyagokban levő paramágneses ponthibáktól eredő hiperfinom szerkezetet vizsgáltam. Az EPR- vagy ENDOR-méréssel meghatározható hiperfinom szerkezet ismerete egyrészt azért fontos, mert az elméletileg jósolt és a kísérletileg kapott felhasadás összehasonlításából következtetni lehet arra, hogy milyen hibák vannak jelen a rendszerben. Másrészt a hiperfinom kölcsönhatás alapvető szerepet játszik olyan jelenségekben, amelyek lényegesek kvantum-informatikai rendszerek magvalósításában. Ezen okok miatt megbízható és pontos módszer szükséges a hiperfinom kölcsönhatás elméleti vizsgálatához. Munkám során sűrűségfüggő funkcionál-elméletet alkalmazva, a síkhullám bázisú, PAW-módszert használó VASP kóddal, szupercella közelítéssel határoztam meg félvezetőszervezetekben levő ponthibákhoz kapcsolódó hiperfinom szerkezetet.

Ismert és fontos ponthibákat tekintve megmutattam, hogy a legpontosabb eredményt akkor érjük el a hiperfinom tenzor számításában, ha a HSE06 hibrid funkcionált használjuk a kicserélődési-korrelációs energia becsléséhez, valamint a Fermi-féle kontakt taghoz a törzselektronoktól származó korrekciót is hozzáadjuk. Egyes esetekben ez a korrekció nagy, az izotrop értéknek akár az 50%-a is lehet.

A nióbiumatomot tartalmazó 4H- és 6H-SiC-ra kapott EPR-mérési eredmények és néhány nióbbiumhoz köthető hibára kiszámolt hiperfinom szerkezetek összevetése alapján igazoltam azt a korábbi állítást, hogy a SiC előállítás során bekerült nióbbiumatom az $\text{Nb}_{\text{Si}}\text{-V}_{\text{C}}$ formációban stabil.

Megmutattam, hogy az alacsony energiájú elektronokkal besugárzott és nitrogénnel szennyezett 4H-SiC mintában eddig nem észlelt új EPR-spektrum a k helyen levő, negatív töltött szénvakanciától ($\text{V}_{\text{C}}(k)^{-}$) származik. A minta EPR-spektrumának hőmérsékletfüggését a számítások során kapott metastabil állapot létezésével és a betöltési szintek elhelyezkedésével értelmeztem.

A 3C-, 4H- és 6H-SiC-ban leggyakoribb nitrogén donortól származó hiperfinom szerkezetre kapott korábbi hiányos illetve ellentmondásos kísérleti eredményeket tisztáztam. 6H-SiC esetén az elméletileg meghatározott hiperfinom eloszlás helyességét az új EPR-mérés is alátámasztja.

4H-SiC-ban kialakuló semleges $\text{C}_{\text{Si}}\text{-V}_{\text{C}}$ hibapárról beláttam, hogy alapállapotban az $S = 1$ spinállapota stabil. A hiperfinom szerkezet, a betöltési szintek, valamint az együttműködésben meghatározott zérustér-felhasadás és gerjesztett állapotok alapján rámutat-

tam arra, hogy az NV-centrumhoz hasonlóan a rendszerben lehetséges mind az elektron-spin, és mind a magspin spinállapotát kontrollálni.

A dolgozatban bemutatott eredmények nemcsak a SiC-ban, hanem más félvezetőkben, például az iparilag és optoelektronikailag fontos gallium-nitridben vagy alumínium-nitridben levő ponthibákkal kapcsolatos további kutatásokban hasznos segítséget nyújthatnak.

Summary

In the thesis I studied the hyperfine interaction of paramagnetic point defects in bulk diamond, silicon and silicon carbide. The hyperfine coupling observed by EPR or ENDOR method is of high importance. First, the comparison of the experimental and the calculated hyperfine tensor is a very efficient tool in the identification of point defects. Second, the hyperfine interaction plays an essential role in several phenomena that are the keys in the realization of quantum computing systems. For these reasons a reliable and accurate theoretical method for studying the hyperfine interaction is needed. In my work I studied the hyperfine structures of point defects in semiconductors within the framework of density functional theory. I utilized the plane wave, all-electron projector augmentation (PAW) code VASP with supercell method.

Considering well-known and prominent point defects I showed that the most accurate results on the hyperfine tensor can be achieved by applying the hybrid HSE06 functional for the estimation of the exchange-correlation functional and add the contribution of core spin polarization to the Fermi-contact term. In some cases the contribution can be enormously large, up to 50% of the isotropic term.

Comparing the EPR spectrum of niobium-related defect in 4H- and 6H-SiC with the calculated hyperfine tensors of niobium-related point defects, I verified the previous statement that niobium forms an asymmetric split vacancy, namely $\text{Nb}_{\text{Si}}\text{-V}_{\text{C}}$ in SiC.

I showed that the new EPR-spectra found on N-doped 4H-SiC samples irradiated by low-energy electrons is connected to the negatively charged carbon vacancy at the quasi-cubic site ($\text{V}_{\text{C}}(k)^{-}$). The temperature dependence of the EPR-spectra could be explained by the obtained metastable geometry and the calculated charge transition levels.

I clarified the previously measured incomplete or contradictory results for the hyperfine interaction of N-donor in 3C-, 4H- and 6H-SiC. The calculated hyperfine tensors in 6H-SiC are well corroborated by the new EPR measurements.

For the neutral carbon antisite-vacancy pair in 4H-SiC I found that the defect exhibits high spin ground state ($S = 1$). By means of the calculated hyperfine tensor, charge transition levels, zero field splitting and the excitation energies I pointed out that it is possible to manipulate the spin state of both the electron and the nuclei of this defect similarly to those of NV-centre.

The results in this thesis can be helpful not only in the research of point defects in SiC but in another semiconductors such as gallium nitride or aluminium nitride, which

are common materials in industry and optoelectronics.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni elsőként témavezetőmnek, *Gali Ádámnak*, aki 2011-ben megismertette velem a témát, és annak azóta is egyre több, izgalmas részleteibe segít elkalauzolni. Folyamatos támogatása és motiválása nélkül nem készült volna el a doktori munkám. Köszönet illeti a kutatócsoportunk korábbi és jelenlegi tagjait, kiemelve *Iványi Viktort*, akivel egymást kiegészítve végezzük a feladatokat. Köszönettel tartozom külföldi együttműködő kollégáknak, elsősorban a Linköpingi Egyetemről *Erik Janzénnek*, *Nguyen Tien Sonnak* és *Xuan Thang Trinh-nek*, akik az EPR-méréseket végezték illetve a velük folytatott hasznos diszkussziókért. Köszönöm a MTA Wigner Fizikai Kutatóközpontnak, amiért a munkámat helyileg és anyagilag egyaránt támogatták és támogatják, valamint *Barcza Gergelynek*, akihez mindig fordulhattam, ha a MATLAB programmal kérdéseim voltak. Továbbá köszönöm a lehetőséget, hogy a számítások elvégzéséhez a svéd NSC és a magyar NIIF szuperszámítógépeit is használhattam. Hálás vagyok kedvesemnek, *Ambrus Andreának*, aki mindig segített túljutni a kritikus pontokon, folyamatosan mellettem állt, és türelemmel elviselte azt, hogy a doktori munkával foglalkozok. Ugyancsak köszönöm *családomnak* és *barátaimnak*, akik mindvégig támogattak a disszertáció elkészítésében. Végül, de nem utolsó sorban köszönöm *Simon Péternek*, a középiskolai fizikatanáromnak, aki elindított ezen a pályán.

Irodalomjegyzék

- [1] C. VAN DE WALLE (szerk.), *Wide-band-gap Semiconductors*, Elsevier Science, 1993.
- [2] K. TAKAHASHI, A. YOSHIKAWA, A. SANDHU (szerk.), *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties Modern Photonic Electronic Devices*, Springer, 2007.
- [3] G. HARRIS (szerk.), *Properties of Silicon Carbide*, EMIS datareviews series, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995.
- [4] P. FRIEDRICH, T. KIMOTO, L. LEY, G. PENSL (szerk.), *Silicon Carbide: Volume 1-2*, Wiley-VCH, 2009.
- [5] C. G. VAN DE WALLE J. NEUGEBAUER, *Journal of Applied Physics* **95**, 3851 (2004).
- [6] J. VOSSEN W. KERN (szerk.), *Thin Film Processes II*, Thin Film Processes, Academic Press, 1991.
- [7] K. SAARINEN, T. SUSKI, I. GRZEGORY, D. LOOK, *Physica B: Condensed Matter* **308-310**, 77 (2001).
- [8] J. ZHANG, L. STORASTA, J. P. BERGMAN, N. T. SON, E. JANZÉN, *Journal of Applied Physics* **93**, 4708 (2003).
- [9] T. TAWARA, H. TSUCHIDA, S. IZUMI, I. KAMATA, K. IZUMI, *Materials Science Forum* **457**, 565 (2004).
- [10] J. R. JENNY, D. P. MALTA, V. F. TSVETKOV, M. K. DAS, H. M. HOBGOOD, C. H. CARTER, R. J. KUMAR, J. M. BORREGO, R. J. GUTMANN, R. AAVIKKO, *Journal of Applied Physics* **100**, 113710 (2006).

- [11] P. B. KLEIN, B. V. SHANABROOK, S. W. HUH, A. Y. POLYAKOV, M. SKOWRONSKI, J. J. SUMAKERIS, M. J. O'LOUGHLIN, *Applied Physics Letters* **88**, 052110 (2006).
- [12] K. DANNO, D. NAKAMURA, T. KIMOTO, *Applied Physics Letters* **90**, 202109 (2007).
- [13] F. TUOMISTO, T. PASKOVA, S. FIGGE, D. HOMMEL, B. MONEMAR, *Journal of Crystal Growth* **300**, 251 (2007), First International Symposium on Growth of Nitrides ISGN-1.
- [14] R. HANSON, D. D. AWSCHALOM, *Nature* **453**, 1043 (2008).
- [15] F. JELEZKO, T. GAEBEL, I. POPA, M. DOMHAN, A. GRUBER, J. WRACHTRUP, *Physical Review Letters* **93**, 130501 (2004).
- [16] L. CHILDRESS, M. V. GURUDEV DUTT, J. M. TAYLOR, A. S. ZIBROV, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, P. R. HEMMER, M. D. LUKIN, *Science* **314**, 281 (2006).
- [17] T. D. LADD, F. JELEZKO, R. LAFLAMME, Y. NAKAMURA, C. MONROE, J. L. O'BRIEN, *Nature* **464**, 45 (2010).
- [18] M. W. DOHERTY, N. B. MANSON, P. DELANEY, L. C. L. HOLLENBERG, *New Journal of Physics* **13**, 025019 (2011).
- [19] W. F. KOEHL, B. B. BUCKLEY, F. J. HEREMANS, G. CALUSINE, D. D. AWSCHALOM, *Nature* **479**, 84 (2011).
- [20] J. R. MAZE, A. GALI, E. TOGAN, Y. CHU, A. TRIFONOV, E. KAXIRAS, M. D. LUKIN, *New Journal of Physics* **13**, 025025 (2011).
- [21] C. B. SIMMONS, J. R. PRANCE, B. J. VAN BAEL, T. S. KOH, Z. SHI, D. E. SAVAGE, M. G. LAGALLY, R. JOYNT, M. FRIESEN, S. N. COPPERSMITH, M. A. ERIKSSON, *Physical Review Letters* **106**, 156804 (2011).
- [22] V. A. SOLTAMOV, A. A. SOLTAMOVA, P. G. BARANOV, I. I. PROSKURYAKOV, *Physical Review Letters* **108**, 226402 (2012).
- [23] D. RIEDEL, F. FUCHS, H. KRAUS, S. VÄTH, A. SPERLICH, V. DYAKONOV, A. A. SOLTAMOVA, P. G. BARANOV, V. A. ILYIN, G. V. ASTAKHOV, *Physical Review Letters* **109**, 226402 (2012).

- [24] M. WIDMANN, S. -Y. LEE, T. RENDLER, N. T. SON, H. FEDDER, S. PAIK, L. - P. YANG, N. ZHAO, S. YANG, I. BOOKER, A. DENISENKO, M. JAMALI, S. A. MOMENZADEH, I. GERHARDT, T. OHSHIMA, A. GALI, E. JANZÉN, J. WRACHTRUP, *Nature Materials* **14**, 164 (2015).
- [25] D. J. CHRISTLE, A. L. FALK, P. ANDRICH, P. V. KLIMOV, J. UL HASSAN, N. T. SON, E. JANZÉN, T. OHSHIMA, D. D. AWSCHALOM, *Nature Materials* **14**, 160 (2015).
- [26] D. D. AWSCHALOM, L. C. BASSETT, A. S. DZURAK, E. L. HU, J. R. PETTA, *Science* **339**, 1174 (2013).
- [27] A. L. FALK, B. B. BUCKLEY, G. CALUSINE, W. F. KOEHL, V. V. DOBROVITSKI, A. POLITI, C. A. ZORMAN, P. X.-L. FENG, D. D. AWSCHALOM, *Nature Communications* **4**, 1819 (2013).
- [28] G. W. MORLEY, P. LUEDERS, M. H. MOHAMMADY, S. J. BALIAN, G. AEPPLI, C. W. M. KAY, W. M. WITZEL, G. JESCHKE, T. S. MONTEIRO, *Nature Materials* **12**, 103 (2013).
- [29] H. KRAUS, V. A. SOLTAMOV, D. RIEDEL, S. VÄTH, F. FUCHS, A. SPERLICH, P. G. BARANOV, V. DYAKONOV, G. V. ASTAKHOV, *Nature Physics* **10**, 157 (2014).
- [30] M. V. G. DUTT, L. CHILDRESS, L. JIANG, E. TOGAN, J. MAZE, F. JELEZKO, A. S. ZIBROV, P. R. HEMMER, M. D. LUKIN, *Science* **316**, 1312 (2007).
- [31] G. D. FUCHS, V. V. DOBROVITSKI, R. HANSON, A. BATRA, C. D. WEIS, T. SCHENKEL, D. D. AWSCHALOM, *Physical Review Letters* **101**, 117601 (2008).
- [32] J. J. L. MORTON, A. M. TYRYSHKIN, R. M. BROWN, S. SHANKAR, B. W. LOVETT, A. ARDAVAN, T. SCHENKEL, E. E. HALLER, J. W. AGER, S. A. LYON, *Nature* **455**, 1085 (2008).
- [33] P. NEUMANN, N. MIZUOCHI, F. REMPP, P. HEMMER, H. WATANABE, S. YAMASAKI, V. JACQUES, T. GAEBEL, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, *Science* **320**, 1326 (2008).
- [34] G. BALASUBRAMANIAN, P. NEUMANN, D. TWITCHEN, M. MARKHAM, R. KOLESOV, J. ISOYA, J. ACHARD, J. BECK, J. TISSLER, V. JACQUES, P. R. HEMMER, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, *Nature Materials* **8**, 383 (2009).

- [35] V. JACQUES, P. NEUMANN, J. BECK, M. MARKHAM, D. TWITCHEN, J. MEIJER, F. KAISER, G. BALASUBRAMANIAN, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, *Physical Review Letters* **102**, 057403 (2009).
- [36] B. SMELTZER, J. MCINTYRE, L. CHILDRESS, *Physical Review A* **80**, 050302(R) (2009).
- [37] G. D. FUCHS, V. V. DOBROVITSKI, D. M. TOYLI, F. J. HEREMANS, C. D. WEIS, T. SCHENKEL, D. D. AWSCHALOM, *Nature Physics* **6**, 668 (2010).
- [38] E. TOGAN, Y. CHU, A. S. TRIFONOV, L. JIANG, J. MAZE, L. CHILDRESS, M. V. G. DUTT, A. S. SØRENSEN, P. R. HEMMER, A. S. ZIBROV, M. D. LUKIN, *Nature* **466**, 730 (2009).
- [39] J. J. L. MORTON, D. R. MCCAMEY, M. A. ERIKSSON, S. A. LYON, *Nature* **479**, 345 (2009).
- [40] B. SMELTZER, L. CHILDRESS, A. GALI, *New Journal of Physics* **13**, 025021 (2011).
- [41] P. C. MAURER, G. KUCSKO, C. LATTA, L. JIANG, N. Y. YAO, S. D. BENNETT, F. PASTAWSKI, D. HUNGER, N. CHISHOLM, M. MARKHAM, D. J. TWITCHEN, J. I. CIRAC, M. D. LUKIN, *Science* **336**, 1283 (2012).
- [42] A. DRÉAU, J.-R. MAZE, M. LESIK, J.-F. ROCH, V. JACQUES, *Physical Review B* **85**, 134107 (2012).
- [43] S. KOLKOWITZ, Q. P. UNTERREITHMEIER, S. D. BENNETT, M. D. LUKIN, *Physical Review Letters* **109**, 137601 (2012).
- [44] T. H. TAMINIAU, J. J. T. WAGENAAR, T. VAN DER SAR, F. JELEZKO, V. V. DOBROVITSKI, R. HANSON, *Physical Review Letters* **109**, 137602 (2012).
- [45] N. ZHAO, J. HONERT, B. SCHMID, M. KLAS, J. ISOYA, M. MARKHAM, D. TWITCHEN, F. JELEZKO, R.-B. LIU, H. FEDDER, J. WRACHTRUP, *Nature Nanotechnology* **7**, 657 (2012).
- [46] Z. YUAN, B. E. KARDYNAL, R. M. STEVENSON, A. J. SHIELDS, C. J. LOBO, K. COOPER, N. S. BEATTIE, D. A. RITCHIE, M. PEPPER, *Science* **295**, 102 (2002).
- [47] I. AHARONOVICH, S. CASTELLETTO, D. A. SIMPSON, C.-H. SU, A. D. GREENTREE, S. PRAWER, *Reports on Progress in Physics* **74**, 076501 (2011).

- [48] S. CASTELLETTO, B. C. JOHNSON, V. IVÁDY, N. STAVRIAS, T. UMEDA, A. GALI, T. OHSHIMA, *Nature Materials* **13**, 151 (2014).
- [49] A. CORNEY, *Atomic Laser Spectroscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [50] P. RIEGER, ROYAL SOC. OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN), *Electron Spin Resonance: Analysis Interpretation*, Royal Society of Chemistry, 2007.
- [51] www.webelements.com.
- [52] MÁTHÉ J., *Molekulaspektroszkópiai és kvantumkémiái számítások*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1982.
- [53] KOVÁCS I., SZŐKE J. (szerk.), *Molekulaspektroszkópia*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987.
- [54] F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG, R. H. WENTORF, *Nature* **176**, 51 (1955).
- [55] J. PARK, T. SUDARSHAN (szerk.), *Chemical Vapor Deposition*, Surface engineering series, ASM International, 2001.
- [56] J. ISBERG, J. HAMMERSBERG, E. JOHANSSON, T. WIKSTRÖM, D. J. TWITCHEN, A. J. WHITEHEAD, S. E. COE, G. A. SCARBROOK, *Science* **297**, 1670 (2002).
- [57] L. R. SARAVIA, D. BRUST, *Physical Review* **170**, 683 (1968).
- [58] SÓLYOM J., *A modern szilárdtest-fizika alapjai II-III.*, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2010-2011.
- [59] F. C. WALDERMANN, P. OLIVERO, J. NUNN, K. SURMACZ, Z. Y. WANG, D. JAKSCH, R. A. TAYLOR, I. A. WALMSLEY, M. DRAGANSKI, P. REICHART, A. D. GREENTREE, D. N. JAMIESON, S. PRAWER, *Diamond and Related Materials* **16**, 1887 (2007).
- [60] J. R. WEBER, W. F. KOEHL, J. B. VARLEY, A. JANOTTI, B. B. BUCKLEY, C. G. VAN DE WALLE, D. D. AWSCHALOM, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 8513 (2010).
- [61] V. M. ACOSTA, A. JARMOLA, E. BAUCH, D. BUDKER, *Physical Review B* **82**, 20202(R) (2010).

- [62] A. LENEFF, S. C. RAND, *Physical Review B* **53**, 13441 (1996).
- [63] Y. MA, M. ROHLFING, A. GALI, *Physical Review B* **81**, 041204(R) (2010).
- [64] L. G. ROGERS, S. ARMSTRONG, M. J. SELLARS, N. B. MANSON, *New Journal of Physics* **10**, 103024 (2008).
- [65] F. JELEZKO, I. POPA, A. GRUBER, C. TIETZ, J. WRACHTRUP, A. NIZOVITSEV, S. KILIN, *Applied Physics Letters* **81**, 2160 (2002).
- [66] F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, *Physica Status Solidi A* **203**, 3207 (2006).
- [67] J. KÖHLER, J. A. J. M. DISSELHORST, M. C. J. M. DONCKERS, E. J. J. GROENEN, J. SCHMIDT, W. E. MOERNER, *Nature* **363**, 242 (1993).
- [68] J. WRACHTRUP, C. VON BORCZYKOWSKI, J. BERNARD, M. ORRITT, R. BROWN, *Nature* **363**, 244 (1993).
- [69] B. B. BUCKLEY, G. D. FUCHS, L. C. BASSETT, D. D. AWSHALOM, *Science* **330**, 1212 (2010).
- [70] L. ROBLEDO, L. CHILDRESS, H. BERNIEN, B. HENSEN, P. F. A. ALKEMADE, R. HANSON, *Nature* **477**, 574 (2011).
- [71] P. NEUMANN, R. KOLESOV, V. JACQUES, J. BECK, J. TISLER, A. BATALOV, L. ROGERS, N. B. MANSON, G. BALASUBRAMANIAN, F. JELEZKO, J. WRACHTRUP, *New Journal of Physics* **11**, 013017 (2009).
- [72] A. GALI, *Physical Review B* **80**, 241204(R) (2009).
- [73] X. -F. HE, N. B. MANSON, P. T. H. FISK, *Physical Review B* **47**, 8809 (1993).
- [74] K. NAKAJIMA, N. USAMI (szerk.), *Crystal Growth of Silicon for Solar Cells*, Advances in Materials Research, Springer, 2010.
- [75] W. C. O'MARA, R. B. HERRING, L. P. HUNT (szerk.), *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*, Materials science and process technology series, Noyes Publications, 1990.
- [76] J. R. CHELIKOWSKY, M. L. COHEN, *Physical Review B* **10**, 5095 (1974).
- [77] GALI A., *Széles tiltott sávú félvezetők ponthibáinak vizsgálata kvantummechanikai számításokkal*, PhD. értekezés, 2000.

- [78] T. DALIBOR, G. PENSL, H. MATSUNAMI, T. KIMOTO, W. J. CHOYKE, A. SCHÖNER, N. NORDELL, *Physica Status Solidi A* **162**, 199 (1997).
- [79] E. ENGEL, R. M. DREIZLER, *Density Functional Theory: An Advanced Course*, Springer, 2011.
- [80] J. P. PERDEW, K. BURKE, M. ERNZERHOF, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [81] J. HEYD, G. E. SCUSERIA, M. ERNZERHOF, *Journal of Chemical Physics* **118**, 8207 (2003).
- [82] C. ADAMO, V. BARONE, *Journal of Chemical Physics* **110**, 6158 (1999).
- [83] A. V. KRUKAU, O. A. VYDROV, A. F. IZMAYLOV, G. E. SCUSERIA, *Journal of Chemical Physics* **125**, 224106 (2006).
- [84] P. DEÁK, B. ARADI, T. FRAUENHEIM, E. JANZÉN, A. GALI, *Physical Review B* **81**, 153203 (2010).
- [85] G. MAKOV, M. C. PAYNE, *Physical Review B* **51**, 4014 (1995).
- [86] S. LANY, A. ZUNGER, *Physical Review B* **78**, 235104 (2008).
- [87] C. FREYSOLDT, J. NEUGEBAUER, C. G. VAN DE WALLE, *Physical Review Letters* **102**, 016402 (2009).
- [88] H. J. MONKHORST, J. K. PACK, *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
- [89] P. E. BLÖCHL, *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).
- [90] G. KRESSE, D. JOUBERT, *Physical Review B* **59**, 1758 (1999).
- [91] P. E. BLÖCHL, *Physical Review B* **62**, 6158 (2000).
- [92] O. V. YAZYEV, I. TAVERNELLI, L. HELM, U. RÖTHLISBERGER, *Physical Review B* **71**, 115110 (2005).
- [93] G. KRESSE, J. HAFNER, *Physical Review B* **49**, 14251 (1994).
- [94] G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
- [95] P. E. BLÖCHL, C. J. FÖRST, J. SCHIMPL, *Bulletin of Materials Science* **26**, 33 (2003).

- [96] W. HUMPHREY, A. DALKE, K. SCHULTEN, *Journal of Molecular Graphics* **14**, 33 (1996).
- [97] R. W. FESSENDEN, R. H. SCHULER, *The Journal of Chemical Physics* **39**, 2147 (1963).
- [98] F. J. ADRIAN, E. L. COCHRAN, V. A. BOWERS, *The Journal of Chemical Physics* **43**, 462 (1965).
- [99] E. L. COCHRAN, F. J. ADRIAN, V. A. BOWERS, *The Journal of Chemical Physics* **44**, 4626 (1966).
- [100] R. W. FESSENDEN, *The Journal of Physical Chemistry* **71**, 74 (1967).
- [101] Z. LUZ, A. REUVENI, R. W. HOLMBERG, B. L. SILVER, *The Journal of Chemical Physics* **51**, 4017 (1969).
- [102] F. J. ADRIAN, B. F. KIM, J. BOHANDY, *The Journal of Chemical Physics* **82**, 1804 (1985).
- [103] E. HIROTA, C. YANADA, *Journal of Molecular Spectroscopy* **96**, 175 (1985).
- [104] H. J. McMANUS, R. W. FESSENDEN, D. M. CHIPMAN, *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 3778 (1988).
- [105] H. J. McMANUS, R. W. FESSENDEN, D. M. CHIPMAN, *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 3781 (1988).
- [106] D. M. CHIPMAN, *Theoretica Chimica Acta* **82**, 93 (1992).
- [107] M. J. PUSKA, S. PÖYKKÖ, M. PESOLA, R. M. NIEMINEN, *Physical Review B* **58**, 1318 (1998).
- [108] M. I. J. PROBERT, M. C. PAYNE, *Physical Review B* **67**, 075204 (2003).
- [109] J. P. CHOU, Konvergenciateszt NV-centrumra 4096 atomos szupercellaméretig, személyes közlés, 2012.
- [110] S. FELTON, A. M. EDMONDS, M. E. NEWTON, P. M. MARTINEAU, D. FISHER, D. J. TWITCHEN, J. M. BAKER, *Physical Review B* **79**, 075203 (2009).
- [111] J. ISOYA, személyes közlés, 2012.

- [112] A. GALI, *Journal of Materials Research* **27**, 897 (2012).
- [113] N. MIZUOCHI, S. YAMASAKI, H. TAKIZAWA, N. MORISHITA, T. OHSHIMA, H. ITOH, J. ISOYA, *Physical Review B* **68**, 165206 (2003).
- [114] G. D. WATKINS, J. W. CORBETT, *Physical Review* **121**, 1001 (1961).
- [115] R. VAN KEMP, M. SPRENGER, E. G. SIEVERTS, C. A. J. AMMERLAAN, *Physical Review B* **40**, 4054 (1989).
- [116] G. D. WATKINS, J. W. CORBETT, *Physical Review* **134**, A1359 (1964).
- [117] V. IVÁDY, A. GÄLLSTRÖM, N. T. SON, E. JANZÉN, A. GALI, *Physical Review Letters* **107**, 195501 (2011).
- [118] N. T. SON, B. MAGNUSSON, Z. ZOLNAI, A. ELLISON, E. JANZÉN, *Materials Science Forum* **433-436**, 45 (2003).
- [119] C. G. HEMMINGSSON, N. T. SON, A. ELLISON, J. ZHANG, E. JANZÉN, *Physical Review B* **58**, R10119 (1998); **59**, 7768 (1999).
- [120] P. W. ANDERSON, *Physical Review Letters* **34**, 953 (1975).
- [121] L. STORASTA, J. P. BERGMAN, E. JANZÉN, A. HENRY, J. LU, *Journal of Applied Physics* **96**, 4909 (2004).
- [122] K. DANNO, T. KIMOTO, *Journal of Applied Physics* **100**, 113728 (2006).
- [123] A. A. REMPEL, W. SPRENGEL, K. BLAUROCK, K. J. REICHLE, J. MAJOR, H. - E. SCHAEFER, *Physical Review Letters* **89**, 185501 (2002).
- [124] L. STORASTA, H. TSUCHIDA, *Applied Physics Letters* **90**, 062116 (2007).
- [125] T. MIYAZAWA, H. TSUCHIDA, *Journal of Applied Physics* **113**, 083714 (2013).
- [126] T. HIYOSHI, T. KIMOTO, *Applied Physics Express* **2**, 041101 (2009); T. HIYOSHI, T. KIMOTO, *Applied Physics Express* **2**, 091101 (2009).
- [127] A. ZYWIEZT, J. FURTHMÜLLER, F. BECHSTEDT, *Physical Review A* **59**, 15166 (1999).
- [128] L. TORPO, M. MARLO, T. E. M. STAAB, R. M. NIEMINEN, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 6203 (2001).

- [129] T. HORNS, A. GALI, B. G. SVENSSON, *Materials Science Forum* **679-680**, 261 (2011).
- [130] N. T. SON, P. N. HAI, E. JANZÉN, *Physical Review B* **63**, 201201(R) (2001);
N. T. SON, P. N. HAI, E. JANZÉN, *Materials Science Forum* **353-356**, 499 (2001).
- [131] T. UMEDA, J. ISOYA, N. MORISHITA, T. OHSHIMA, T. KAMIYA, A. GALI, P. DEÁK, N. T. SON, E. JANZÉN, *Physical Review B* **70**, 235212 (2004).
- [132] V. YA. BRATUS, I. N. MAKEEVA, S. M. OKULOV, T. L. PETRENKO, T. T. PETRENKO, H. J. VON BARDELEBEN, *Physica B* **308**, 621 (2001).
- [133] V. YA. BRATUS, T. T. PETRENKO, S. M. OKULOV, T. L. PETRENKO, *Physical Review B* **71**, 125202 (2005).
- [134] T. UMEDA, Y. ISHITSUKA, J. ISOYA, N. T. SON, E. JANZÉN, N. MORISHITA, T. OHSHIMA, H. ITOH, A. GALI, *Physical Review B* **71**, 193202 (2005).
- [135] P. CARLSSON, N. T. SON, F. C. BEYER, H. PEDERSEN, J. ISOYA, N. MORISHITA, T. OHSHIMA, E. JANZÉN, *Physica Status Solidi RRL* **3**, 121 (2009).
- [136] N. T. SON, X. T. TRINH, L. S. LØVLIE, B. G. SVENSSON, K. KAWAHARA, J. SUDA, T. KIMOTO, T. UMEDA, J. ISOYA, T. MAKINO, T. OHSHIMA, E. JANZÉN, *Physical Review Letters* **109**, 187603 (2012).
- [137] K. KAWAHARA, X. T. TRINH, N. T. SON, E. JANZÉN, J. SUDA, T. KIMOTO, *Applied Physics Letters* **102**, 112106 (2013).
- [138] N. T. SON, J. ISOYA, T. UMEDA, I. G. IVANOV, A. HENRY, T. OHSHIMA, E. JANZÉN, *Applied Magnetic Resonance* **39**, 49 (2010).
- [139] R. RURALI, P. GODIGNON, J. REBOLLO, E. HERNÁNDEZ, P. ORDEJÓN, *Applied Physics Letters* **82**, 4298 (2003).
- [140] A. GALI, P. DEÁK, N. T. SON, E. JANZÉN, *Applied Physics Letters* **83**, 1385 (2003).
- [141] M. BOCKSTEDTE, A. MATTAUSCH, O. PANKRATOV, *Applied Physics Letters* **85**, 58 (2004).
- [142] S. GREULICH-WEBER, *Physica Status Solidi A* **162**, 95 (1997).

- [143] N. T. SON, E. JANZÉN, J. ISOYA, S. YAMASAKI, *Physical Review B* **70**, 193207 (2004).
- [144] A. V. DUIJN-ARNOLD, R. ZONDERVAN, J. SCHMIDT, P. G. BARANOV, E. N. MOKHOV, *Physical Review B* **64**, 085206 (2001).
- [145] D. V. SAVCHENKO, E. N. KALABUKHOVA, V. S. KISELEV, J. HOENTSCH, A. PÖPPL, *Physica Status Solidi B* **246**, 1908 (2009).
- [146] D. V. SAVCHENKO, E. N. KALABUKHOVA, A. PÖPPL, B. D. SHANINA, *Physica Status Solidi B* **249**, 2167 (2012).
- [147] Y. -I. MATSUSHITA, S. FURUYA, A. OSHIYAMA, *Physical Review Letters* **108**, 246404 (2012).
- [148] A. ALKAUSKAS, P. DEÁK, J. NEUGEBAUER, A. PASQUARELLO, C. G. VAN DE WALLE (szerk.), *Advanced Calculations for Defects in Materials: Electronic Structure Methods*, Wiley-VCH, 2011.
- [149] A. A. LEBEDEV, *Semiconductors* **33**, 107 (1999).
- [150] M. IKEDA, H. MATSUNAMI, T. TANAKA, *Physical Review B* **22**, 2842 (1980).
- [151] M. BOCKSTEDTE, A. MATTAUSCH, O. PANKRATOV, *Physical Review B* **68**, 205201 (2003).
- [152] T. UMEDA, N. T. SON, J. ISOYA, E. JANZÉN, T. OHSHIMA, N. MORISHITA, H. ITOH, A. GALI, M. BOCKSTEDTE, *Physical Review Letters* **96**, 145501 (2006).
- [153] T. UMEDA, J. ISOYA, T. OHSHIMA, N. MORISHITA, H. ITOH, A. GALI, *Physical Review B* **75**, 245202 (2007).
- [154] L. N. BINH, *Advanced Digital Optical Communications*, CRC Press, 2015.
- [155] G. ALFIERI, T. KIMOTO, *Materials Science Forum* **778-780**, 269 (2014).

a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához

I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: SZÁSZ KRISZTIÁN

MTMT-azonosító: 10018446

A doktori értekezés címe és alcíme:

PONTHIBÁK AZONOSÍTÁSA FÉLVEZETŐ SZERKEZETEK BEN HIPERFINOM
TENZOR SZÁMÍTÁSÁVAL.

DOI-azonosító³⁹: 10.15476/ELTE.2015.026

A doktori iskola neve: FIZIKA DOKTORI ISKOLA

A doktori iskolán belüli doktori program neve: ANYAGTUD. ÉS SZILÁRDTESTFIZ.

A témavezető neve és tudományos fokozata: GALI ÁDÁM, TUD. TANÁCSADÓ

A témavezető munkahelye: MTA WIGNER FK

II. Nyilatkozatok

A doktori értekezés szerzőjeként⁴⁰

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi Kar Tudományszervezési és Egyetemközi Kapcsolatok Osztályának ügyintézőjét, Bíró Évát, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;⁴¹

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (dátum)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;⁴²

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.⁴³

2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudomásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: Budapest, 2015. április 3.



.....
a doktori értekezés szerzőjének aláírása

³⁸ Beiktatta az Egyetemi Doktori Szabályzat módosításáról szóló CXXXIX/2014. (VI. 30.) Szen. sz. határozat. Hatályos: 2014. VII.1. napjától.

³⁹ A kari hivatal ügyintézője tölti ki.

⁴⁰ A megfelelő szöveg aláhúzendő.

⁴¹ A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell adni a tudományági doktori tanácshoz a szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentést tanúsító okiratot és a nyilvánosságra hozatal elhalasztása iránti kérelmet.

⁴² A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell nyújtani a minősített adatra vonatkozó közokiratot.

⁴³ A doktori értekezés benyújtásával egyidejűleg be kell nyújtani a mű kiadásáról szóló kiadói szerződést.